



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 102 50 626 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:

G 03 F 7/004

C 08 F 226/00

C 08 F 228/00

C 08 F 212/08

C 08 F 218/00

C 08 F 220/00

⑯ Aktenzeichen: 102 50 626.4

⑯ Anmeldetag: 30. 10. 2002

⑯ Offenlegungstag: 18. 6. 2003

⑯ Unionspriorität:

2001/334340 31. 10. 2001 JP
2002/295956 09. 10. 2002 JP

⑯ Erfinder:

Furukawa, Akira, Tokio/Tokyo, JP; Doi, Kunihiro, Tokio/Tokyo, JP

⑯ Anmelder:

Mitsubishi Paper Mills Limited, Tokio/Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Lichempfindliche Zusammensetzung

⑯ Offenbart wird eine lichempfindliche Zusammensetzung, die (A) mindestens ein wasserlösliches Polymer, ausgewählt aus einem kationischen wasserlöslichen Polymer mit einer durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe in der Seitenkette des Polymers und einem wasserlöslichen Polymer mit einer durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe und einer Sulfonatgruppe in der Seitenkette des Polymers, und (B) mindestens eines aus einem Fotopolymerisationsinitiator und einem Foto-Säureregenerator umfasst; und eine lichempfindliche Zusammensetzung, die mindestens ein kationisches Monomer mit zwei oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Gruppen im Molekül, mindestens ein Polymer und mindestens eines aus einem Fotopolymerisationsinitiator und einem Foto-Säureregenerator umfasst.

DE 102 50 626 A 1

DE 102 50 626 A 1

DE 102 50 626 A 1

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

5

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die zur Herstellung einer Lithografiedruckplatte, eines Resists zur Ausbildung eines gedruckten Schaltkreises, eines Farbilters und eines Leuchtstoffmusters verwendet werden kann, und insbesondere eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die für eine Lithografiedruckplatte geeignet ist. Genauer betrifft sie eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die in der Lage ist, unter Verwendung einer Rasterbelichtungsvorrichtung, wie beispielsweise eines Lasers usw., ein Bild auszubilden. Ferner betrifft sie eine Lithografiedruckplatte, die in der Lage ist, ohne Durchführung einer Entwicklung in einer Druckmaschine montiert und gedruckt zu werden.

15

2. Stand der Technik

[0002] Als lichtempfindliche Zusammensetzung, die mit Wasser entwickelt werden kann, wurde beispielsweise eine lichtempfindliche Zusammensetzung, worin ein Dichromat zu einem wasserlöslichen Polymer, wie beispielsweise Gelatine, Polyvinylalkohol und dergleichen, hinzugegeben wurde, als ein Material für Farbfilter verwendet. Dieses beinhaltete jedoch das Problem der Behandlung einer chromathaltigen Abfallflüssigkeit, so dass verschiedene andere Systeme anstelle der obigen lichtempfindlichen Zusammensetzung untersucht wurden.

[0003] Eines von ihnen ist ein wasserentwickelbares, lichtempfindliches Material, worin ein Polymer verwendet wird, in dem eine quaternäre Ammoniumsalzverbindung, wie beispielsweise eine Styrylpyridiniumsalzverbindung, und eine Styrylchinoliniumsalzverbindung mit einem Polyvinylalkohol kondensiert wird, wie in JP-B-5761/1981, JP-B-5762/1981 und JP-A-11906/1981 offenbart. Eine solche Zusammensetzung kann jedoch keine ausreichenden Eigenschaften bezüglich der Auflösung und Empfindlichkeit zeigen.

[0004] Andererseits ist ein lichtempfindliches Material allgemein bekannt, worin eine wasserlösliche Azidverbindung und ein wasserlösliches Polymer, das durch die Verbindung vernetzt werden kann, miteinander kombiniert sind. Als wasserlösliches Polymer in diesem Fall ist ein Polyvinylalkohol-Maleinsäure-Copolymer in JP-A-97602/1973 und Polyvinylalkohol-Acrylamid-Copolymer in JP-A-97603/1973 offenbart, sie besitzen jedoch eine geringe Empfindlichkeit. Entsprechend ist in JP-A-90185/1973 offenbart, dass bei Verwendung von Polyvinylpyrrolidon als wasserlösliches Polymer in einem gewissen Ausmass eine relativ hohe Empfindlichkeit erzielt werden kann, die jedoch unzureichend ist. Ferner sind in einem System, in dem ein Poly(meth)acrylamid-Diacetonacrylamid-Copolymer verwendet wird, wie in JP-B-20225/1977 oder JP-A-2000-248027 offenbart, die resultierenden Materialien hinsichtlich der Auflösung und der Empfindlichkeit unzureichend.

[0005] Zur Erzielung einer hohen Empfindlichkeit wurde ein Beispiel, worin eine lichtempfindliche Azidgruppe in ein wasserlösliches Polymer selbst eingeführt wurde, beispielsweise in JP-A-185163/1997 und JP-A-84655/1999 offenbart, es ist jedoch schwierig, ein Material zu erhalten, das sowohl hinsichtlich hoher Empfindlichkeit als auch der Lagerungsstabilität exzellent ist, und das Material kann in der Praxis nicht verwendet werden.

[0006] Entsprechend ist ein Beispiel einer lichtempfindlichen Zusammensetzung, die der Wasserentwicklung unterworfen werden kann, indem eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe in eine Seitenkette von Polyvinylalkohol inkorporiert wird, und in der ein Fotopolymerisationsinitiator verwendet wird, in JP-A-2000-181062 offenbart, wodurch ein hochempfindliches Material erhalten wurde. In diesem Fall ist die Gruppe mit der polymerisierbaren ungesättigten Gruppe, die in die Seitenkette inkorporiert ist, als Seitenkette des Polyvinylalkohols mittels einer Acetalreaktion eingeführt. Folglich nimmt die Wasserlöslichkeit des resultierenden Polymers ab, wenn zur Erhöhung der Empfindlichkeit das Inkorporierungsverhältnis erhöht wird, wodurch das Problem auftritt, dass die Wasserentwickelbarkeit verringert wird.

[0007] Darüber hinaus ist der Bildbereich nach der Entwicklung von extrem schlechter lipophober Eigenschaft, wenn die oben genannte wasserentwickelbare lichtempfindliche Zusammensetzung für die Verwendung in einer Lithografiedruckplatte vorgesehen ist, und die Bildfestigkeit ist gering, da sie durch Wasser gequollen wird, so dass sie einem herkömmlichen Lithografiedruck nicht standhält.

[0008] JP-B-13020/19880 offenbart eine lichtempfindliche Zusammensetzung, in der ein kationisches wasserlösliches Polymer mit einer ungesättigten Gruppe verwendet wird. Die lichtempfindliche Zusammensetzung dieser Veröffentlichung nutzt die Fotodimerisierung ungesättigter Doppelbindungen aus, was ein der Fotodimerisierung von Zimtsäure oder Styrylpyridiniumsalz ähnlicher Reaktionsmechanismus ist. Dieser Reaktionsmechanismus der Fotodimerisierung beinhaltet keine Zwischenschaltung eines Fotopolymerisationsinitiators oder eines Foto-Säureerzeugers. Folglich ist dies von der erfundungsgemäßen Vernetzungsreaktion unterschiedlich, worin unausweichlich ein Fotopolymerisationsinitiator oder ein Foto-Säureerzeuger verwendet wird, und der erfundungsgemäße Aufbau wurde in der obigen Veröffentlichung nicht beschrieben. Ferner ist die lichtempfindliche Zusammensetzung dieser Veröffentlichung nur durch UV-Strahlen sensibilisiert. Darüber hinaus ist sie von geringer Empfindlichkeit, da kein Verstärkungsprozess enthalten und eine hohe Energie zur Belichtung erforderlich ist, und ferner besitzt sie keine Empfindlichkeit gegenüber Licht im Bereich des sichtbaren bis nahinfraroten Lichts, so dass sie nicht mit einer Leistungsausgabevorrichtung, in der ein Laserstrahl verwendet wird, wie unten genannt, wechselwirkt.

[0009] In JP-A-101620/1997 wurde eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung offenbart, worin ein Polymer mit einer kationischen Gruppe und einer (Meth)acryloylgruppe in einer Seitenkette verwendet wird. Dies ist ein dem Flexografiedruck entsprechendes Druckplattenmaterial, und es bestehen die Probleme, dass die Wasserentwickelbarkeit schlecht ist und die Entwicklung einen langen Zeitraum erfordert. Wenn die lichtempfindliche Zusammensetzung für eine Lithografiedruckplatte verwendet wird, bestehen ferner die Probleme, dass die Tintenanhaftungseigenschaften und die Druckbeständigkeit schlecht sind.

[0010] Im Bereich von Lithografiedruckplatten wurde entsprechend dem Fortschritt der Bildgebungstechnik in den letzten Jahren eine lichtempfindliche Zusammensetzung gefordert, die eine hohe Empfindlichkeit gegenüber sichtbarem Licht besitzt. Beispielsweise wurden aktive Forschungen bezüglich einer lichtempfindlichen Zusammensetzung und einer Lithografiedruckplatte durchgeführt, die mit einer Leistungsausgabevorrichtung wechselwirkt, in der ein Argonlaser, ein Helium-Neon-Laser, eine rote LED und dergleichen verwendet werden. 5

[0011] Ferner kann entsprechend dem bemerkenswerten Fortschritt im Bereich von Halbleiterlasern in einfacher Weise eine Nahinfrarot-Laserlichtquelle von 700–1300 nm verwendet werden, so dass eine lichtempfindliche Zusammensetzung und eine Lithografiedruckplatte, die mit diesem Laserlicht wechselwirken, die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben. Ferner wurde eine Bildzeichnungsvorrichtung (eine Plattenetztvorrichtung), in der ein Halbleiterlaser verwendet wird, der um 400 nm emittiert, kommerziell erhältlich, und es bestand der Bedarf nach Entwicklung einer hochempfindlichen lichtempfindlichen Zusammensetzung und einer Lithografiedruckplatte, die zur Ausbildung eines Bildes (Plattenherstellung) durch die Vorrichtung geeignet ist. 10

[0012] Als eine fotopolymerisierbare Zusammensetzung mit Lichempfindlichkeit gegenüber dem obigen sichtbaren bis nahinfraroten Bereich wurde in JP-A-1340007/1997 eine Lithografiedruckplatte offenbart, die eine Verbindung, die in der Lage ist, der Radikalpolymerisation unterworfen zu werden, und eine ethylenisch ungesättigte Bindung aufweist, einen Fotosensibilisierungsfarbstoff mit einem Absorptionspeak bei 400–500 nm und einen Polymerisationsinitiator enthält. Ferner ist eine Kombination eines organischen Boranions mit einem Farbstoff in JP-A-143044/1987, 150242/1987, 5988/1993, 194 619/1993, 197 069/1993 und 2000–98 603 offenbart; eine Kombination aus einem Farbstoff mit einer Verbindung vom s-Triazintyp ist in JP-A-31863/1992 und 43633/1994 offenbart; eine Kombination aus einem Resolharz, einem Novolakharz, einem Infrarotabsorber und einem Foto-Säuregenerator ist in JP-A-20629/1994 und 271029/1995 offenbart; und eine Kombination aus einem spezifischen Polymer, einem Foto-Säuregenerator und einem Nahinfrarot-Sensibilisierungsfarbstoff ist in JP-A-212252/1999 und 231535/1999 offenbart. Darüber hinaus ist eine lichtempfindliche Zusammensetzung, in der ein Polymer mit einer Phenylgruppe, die durch eine Vinylgruppe substituiert ist, in JP-B-105353/1994 und JP-A-2001-290271 offenbart. 15

[0013] In keinem der oben genannten Beispiele ist jedoch das in der lichtempfindlichen Schicht zu verwendende Bindemittelpolymer wasserlöslich. Wenn die Entwicklung durchgeführt wird, erfolgt dies mit einer stark alkalischen Entwicklungslösung (deren pH-Wert 10 übersteigt), worin eine stark alkalische Verbindung, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumsilicat und dergleichen aufgelöst ist, so dass eine Entwicklung mit Wasser kaum durchgeführt werden kann. Ferner ist es erforderlich, dass die Entwicklung unter Verwendung einer automatischen Entwicklungsvorrichtung zur ausschliesslich Anwendung verwendet wird. 20

[0014] Im Gegensatz dazu besteht der Bedarf nach der Entwicklung einer Lithografiedruckplatte, die mit Wasser entwickelt werden kann oder selbst keine Entwicklung benötigt. Beispielsweise wurde eine behandlungsfreie Druckplatte ohne Notwendigkeit der Entwicklung vorgeschlagen, worin eine abrasive Entfernung des Bindemittelpolymers durch Bestrahlung mittels eines Hochleistungs-Nahinfrarot-Halbleiterlasers angewandt wird. Beispielsweise ist in JP-A-48018/1996 ein Verfahren zur Herstellung einer Lithografiedruckplatte durch Entfernen eines tintenaufnehmenden Polymers durch Abrasion und Freisetzen einer Oberfläche eines hydrophilen Trägers durch ein Reinigungsmittel offenbart. Das bewirkt jedoch die Bildung von Grundierungen oder Schaum, die nach der Abrasion zurückbleiben (sogenannte "Ablagerung"), die in einigen Fällen eine optische Kontaminierung oder Hintergrundfleckbildung auf der Druckplatte hervorrufen. 35

[0015] Nach einem anderen Ansatz liefert ein Beispiel einer wasserentwickelbaren und wärmeempfindlichen Lithografiedruckplatte, die in oben genannten Hochleistungs-Nahinfrarot-Halbleiterlasern verwendet werden, eine Schicht, die feine thermoplastische Polymerteilchen als wärmeempfindliche Schicht enthält, und Wasserunlöslichkeit durch Verschmelzen feiner Polymerteilchen unter Ausnutzung einer höheren Wärmeerzeugung im laserbestrahlten Bereich herstellt, wie in JP-A-171250/1997, 186646/1998 und 265062/1999 und US 6 001 536 offenbart. Dies ist ein bevorzugtes System, da die Entwicklung auf einer Druckmaschine durch Zuführung von Befeuchtungswasser durchgeführt werden kann, es bestehen jedoch die Probleme, dass die Empfindlichkeit gegenüber Laserlicht gering ist und leicht eine Hintergrundfleckbildung auftritt. 40

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0016] Folglich ist ein erfindungsgemässes Ziel die Bereitstellung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit hoher Empfindlichkeit, die mit Wasser entwickelt werden kann. Insbesondere ist es die Bereitstellung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit ausreichend hoher Empfindlichkeit gegenüber Rasterbelichtung unter Verwendung eines Lasers mit sichtbarem bis infrarotem Licht, die mit Wasser entwickelt werden kann. Noch genauer ist es die Bereitstellung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung, die vorzugsweise für Lithografiedruckplatten verwendet wird. Darüber hinaus ist es die Bereitstellung einer Lithografiedruckplatte, worin die erfindungsgemässen lichtempfindlichen Zusammensetzung verwendet wird, die geeignet ist, ohne Durchführung einer Entwicklung auf einer Druckmaschine montiert und gedruckt zu werden. 55

[0017] Die oben genannten erfindungsgemässen Ziele können erzielt werden durch Verwendung der nachfolgenden lichtempfindlichen Zusammensetzungen. 60

- (1) Eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die (A) mindestens ein wasserlösliches Polymer, ausgewählt aus einem kationischen wasserlöslichen Polymer mit einer Phenylgruppe, die mit einer Vinylgruppe substituiert ist, in einer Seitenkette des Polymers, und einem wasserlöslichen Polymer mit sowohl einer Phenylgruppe, die mit einer Vinylgruppe substituiert ist, und einer Sulfonatgruppe in einer Seitenkette des Polymers, und (B) mindestens eines aus einem Fotopolymerisationsinitiator und einem Foto-Säuregenerator umfasst. 65
- (2) Eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die mindestens ein kationisches Monomer mit zwei oder mehr polymerisierbaren ungesättigten Gruppen im Molekül, mindestens ein Polymer und mindestens eines aus einem Foto-

polymerisationsinitiator und einem Foto-Säuregenerator umfasst.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

5

[0018] Nachfolgend werden die erfindungsgemäßen Ausführungsformen detailliert erläutert.

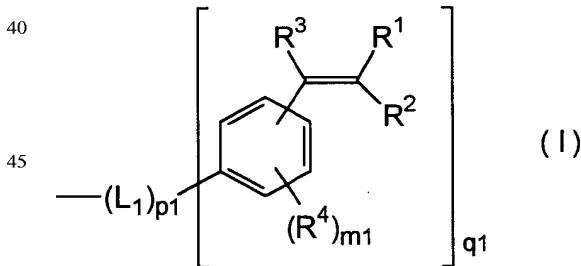
[0019] In der erfindungsgemäßen Ausführungsform (1) umfasst die lichtempfindliche Zusammensetzung als wasserlösliches Polymer (A) mindestens ein wasserlösliches Polymer, ausgewählt aus einem kationischen wasserlöslichen Polymer mit einer Phenylgruppe, die mit einer Vinylgruppe substituiert ist, in einer Seitenkette des Polymers, (nachfolgend als "wasserlösliches Polymer (A)" abgekürzt), und ein wasserlösliches Polymer mit sowohl einer Phenylgruppe, die mit einer Vinylgruppe substituiert ist, als auch einer Sulfonatgruppe (einer Sulfonsäuresalzgruppe) in einer Seitenkette des Polymers (nachfolgend als "wasserlösliches Polymer (B)" bezeichnet), und (B) mindestens eines aus einem Fotopolymerisationsinitiator und einem Foto-Säuregenerator.

[0020] Das erfindungsgemäss zu verwendende wasserlösliche Polymer (A) ist ein Polymer, worin eine Phenylgruppe, die mit einer Vinylgruppe substituiert ist, in eine Seitenkette eines wasserlöslichen Polymers mit einer kationischen Gruppe eingeführt ist. Nachfolgend wird das wasserlösliche Polymer (A) detailliert erläutert.

[0021] Die kationische Gruppe in dem wasserlöslichen Polymer (A) ist eine Gruppe, ausgewählt aus einer organischen Oniumgruppe, wie beispielsweise einer Ammoniumgruppe, einer Sulfoniumgruppe, einer Phosphoniumgruppe, einer Iodoniumgruppe, einer Oxoniumgruppe und dergleichen, und unter diesen ist eine quaternäre Ammoniumgruppe am meisten bevorzugt.

[0022] Ein Polymer, in das die oben genannte Oniumgruppe eingeführt ist, kann synthetisiert werden unter Anwendung allgemein bekannter synthetischer Reaktionen, wie sie beispielsweise in JP-B-13020/1980, JP-A-22766/1980, 153859/1999 und 2000-103179 und den US-PSen 4 693 958 und 5 512 418 offenbart sind. Zu nennen sind ein Verfahren der Polymerisation eines Monomers, das die gewünschte organische Oniumgruppe enthält, und ein Verfahren der Einführung einer organischen Oniumgruppe in ein trivalentes N-Atom, ein divalentes S-Atom oder ein trivalentes P-Atom, das in die Polymerkette, die das Polymer bildet, eingeführt ist, nach einer herkömmlichen Alkylierungsreaktion. Ferner ist ein Verfahren zur Einführung einer organischen Oniumgruppe in eine Polymerhauptkette oder -seitenkette durch nucleophile Substitutionsreaktion zwischen einem nukleophilen Reagens, wie beispielsweise einem Amin, einem Sulfid, einem Phosphin und dergleichen, mit einer eliminierbaren Gruppe (wie beispielsweise einem Sulfonsäureester oder einem Halogenid) auf der Polymerkette zu nennen.

[0023] Die Phenylgruppe, die durch eine Vinylgruppe substituiert ist, in dem wasserlöslichen Polymer (A) ist eine Gruppe, die zu der Fotopolymerisationsreaktion oder Fotovernetzungsreaktion durch die Wirkung des Fotopolymerisationsinitiators oder des Foto-Säuregenerators beiträgt. Die mit einer Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe ist vorzugsweise durch eine geeignete Verbindungsgruppe in das Polymer eingefügt. Die Verbindungsgruppe ist in diesem Fall nicht sonderlich beschränkt und es ist ein(e) optionale(s) Gruppe, Atom oder daraus zusammengesetzte Gruppe zu nennen. Ferner können diese Vinylgruppe und Phenylgruppe (einen) Substituent(en) aufweisen. Als das Polymer, in das eine mit einer Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe eingeführt ist, ist ein Polymer mit der folgenden, durch die Formel (I) repräsentierten Gruppe in der Seitenkette des Polymers zu nennen:



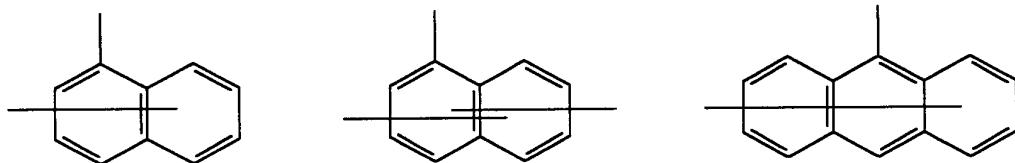
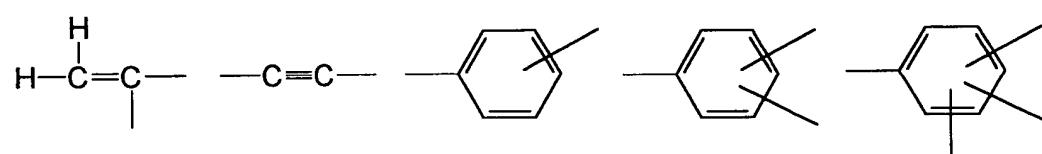
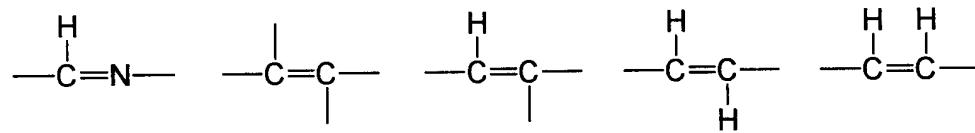
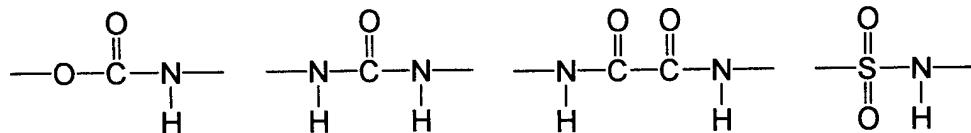
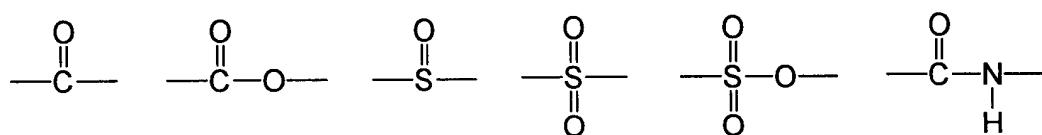
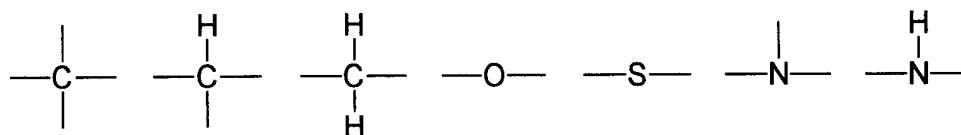
50 [0024] In der Formel können R¹, R² und R³ identisch oder voneinander verschieden sein und repräsentieren jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Carboxylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, eine Amidgruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Alkoxy carbonylgruppe, eine Aryloxycarbonylgruppe, eine Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe. Die obige Alkylgruppe und Arylgruppe können durch mindestens eines substituiert sein, ausgewählt aus einem Halogenatom, einer Carboxylgruppe, einer Sulfogruppe, einer Nitrogruppe, einer Cyanogruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Alkoxygruppe, einer Aryloxygruppe, einer Alkylthiogruppe, einer Arylthiogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Arylaminogruppe, einer Acylgruppe, einer Alkoxy carbonylgruppe, einer Aryloxycarbonylgruppe, einer Alkylsulfonylgruppe und einer Arylsulfonylgruppe. Unter diesen sind diejenigen besonders bevorzugt, worin R¹ und R² beide Wasserstoffatome sind und R³ ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe mit 4 oder weniger Kohlenstoffatomen ist (beispielsweise eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe und dergleichen).

55 [0025] In der Formel ist R⁴ eine substituierbare Gruppe. Eine solche Gruppe kann beispielsweise ein Halogenatom, eine Carboxylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, eine Amidgruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Alkinylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Alkoxy carbonylgruppe, eine Aryloxycarbonylgruppe, eine Alkylsulfonylgruppe und eine Arylsulfonylgruppe einschliessen. Ferner können die obige Alkylgruppe und Arylgruppe, die diese Gruppen bilden, durch minde-

stens eines, ausgewählt aus einem Halogenatom, einer Carboxylgruppe, einer Sulfogruppe, einer Nitrogruppe, einer Cyanogruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Alkoxygruppe, einer Aryloxygruppe, einer Alkylthiogruppe, einer Arylthiogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Arylaminogruppe, einer Acylgruppe, einer Alkoxy carbonylgruppe, einer Aryloxycarbonylgruppe, einer Alkylsulfonylgruppe und einer Arylsulfonylgruppe, substituiert sein.

[0026] In der Formel ist m_1 eine ganze Zahl von 0–4, p_1 ist eine ganze Zahl von 0 oder 1, und q_1 ist eine ganze Zahl von 1–4.

[10027] In der Formel repräsentiert L_1 eine polyvalente Verbindungsgruppe. Genauer repräsentiert es eine polyvalente Verbindungsgruppe, ausgewählt aus mindestens einem Atom oder einer Atomgruppe, bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem Kohlenstoffatom, einem Stickstoffatom, einem Sauerstoffatom und einem Schwefelatom. Genauer ist eine Gruppe zu nennen, die durch eine Struktureinheit der nachfolgenden Formel und eine heterocyclische Gruppe, wie unten gezeigt, aufgebaut ist. Diese Gruppen können einzeln oder in Kombination von gegebenenfalls zwei oder mehreren verwendet werden. Darüber hinaus können diese Gruppen gegebenenfalls mindestens einen Substituenten aufweisen.



[0028] Als Beispiel für die L₁-bildende heterocyclische Gruppe sind beispielsweise ein stickstoffhaltiger heterocyclischer Ring, wie beispielsweise ein Pyrrolring, ein Pyrazolring, ein Imidazolring, ein Triazolring, ein Tetrazolring, ein Isoxazolring, ein Oxazolring, ein Oxadiazolring, ein Isothiazolring, ein Thiazolring, ein Thiadiazolring, ein Thiatiazolring, ein Indolring, ein Indazolring, ein Benzimidazolring, ein Benzotriazolring, ein Benzoazolring, ein Benzothiazolring, ein Benzoselenazolring, ein Benzothiadiazolring, ein Pyridinring, ein Pyridazinring, ein Pyrimidinring, ein Pyrazinring, ein Triazinring, ein Chinolinring und ein Chinoxalinring; und ein Furanring und ein Thiophenring zu nennen, die jeweils mit mindestens einem Substituenten substituiert sein können.

[10029] Wenn die oben genannte polyvalente Verbindungsgruppe (einen) Substituent(en) aufweist, sind als Substituenten ein Halogenatom, eine Carboxylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, eine Amidgruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Alkinylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Alkoxy carbonylgruppe, eine Aryloxy carbonylgruppe, eine Alkylsulfonylgruppe

und eine Arylsulfonylgruppe zu nennen.

[0030] Bezüglich der optionalen Atomgruppe, die die Verbindungsgruppe (L_1) bildet, findet besonders bevorzugt der Fall Anwendung, worin eine organische Oniumgruppe, wie beispielsweise eine quaternäre Ammoniumgruppe und der gleichen, die eine kationische Gruppe bildet, darin enthalten ist. Wenn keine organische Oniumgruppe in der Verbindungsgruppe enthalten ist, ist es erforderlich, dass in der sich wiederholenden Einheit, die die Hauptkette des Polymers bildet, separat eine sich wiederholende Einheit mit einer solchen organischen Oniumgruppe enthalten ist.

[0031] Das Verfahren zur Einführung einer mit einer Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe in das Polymer ist nicht sonderlich beschränkt und es können beliebige Verfahren, wie sie beispielsweise in JP-B-34041/1974 und 105353/1994 und JP-A-2000-181062 und 2000-187322 offenbart sind, angewandt werden. Wenn vorab ein Polymer, das einen Precursor darstellt, synthetisiert wird, ist es notwendig, eine sich wiederholende Einheit, die eine organische Oniumgruppe enthält, provisorisch in Form eines Copolymers oder nach Einführung einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe in ein Precursorpolymer einzuführen, und die organische Oniumgruppe wird nach dem oben genannten Verfahren gebildet.

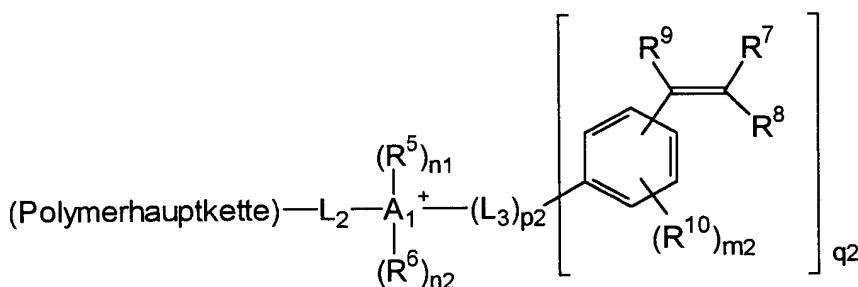
[0032] Spezifische Beispiele für das Monomer, das das wasserlösliche Polymer (A) bilden kann, schliessen ein aminogruppenhaltiges Monomer ein, wie beispielsweise Allylamin, Diallylamin, 2-Dimethylaminoethylacrylat, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylacrylat, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 3-Diethylaminopropylacrylamid, 3-Diethylaminopropylmethacrylat, 4-Aminostyrol, 4-Aminomethylstyrol, N,N-Dimethyl-N-(4-vinylbenzyl)amin, N,N-Diethyl-N-(4-vinylbenzyl)amin und dergleichen, und ein quaternäres Ammoniumsalz davon; ein stickstoffhaltiges, einen heterocyclischen Ring enthaltendes Monomer, wie beispielsweise 4-Vinylpyridin, 2-Vinylpyridin, N-Vinylimidazol, N-Vinylcarbazol und dergleichen, und ein quaternäres Ammoniumsalz davon, ein quaternäres Phosphoniumsalzmonomer, wie beispielsweise (4-Vinylbenzyl)trimethylphosphoniumbromid und dergleichen; ein tertiäres Sulfoniumsalzmonomer, wie beispielsweise Dimethyl-2-methacryloyloxyethylsulfoniummethosulfat und dergleichen; ein halogeniertes alkylgruppenhaltiges Monomer, wie beispielsweise 2-Chlormethylstyrol, 4-Chlormethylstyrol, 4-Brommethylstyrol, 2-Chlorethylacrylat, 2-Chlorethylmethacrylat und dergleichen, und die vorliegende Erfindung ist nicht auf diese beschränkt.

[0033] Ferner kann das wasserlösliche Polymer (A) ein Copolymer mit anderen optionalen Monomeren sein, und das das Copolymer bildende Monomer kann wasserlöslich oder wasserunlöslich sein. Spezifische Beispiele für das wasserlösliche Monomer können ein carbonsäuregruppenhaltiges Monomer einschliessen, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Carboxyethylacrylat, 2-Carboxyethylmethacrylat, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zimtsäure, Monoalkylmaleat, Monoalkylfumarat, 4-Carboxystyrol, Acrylamid-N-glykolsäure und dergleichen, und ein Salz davon; und ein sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer, wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Sulfoethylmethacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, 2-Acrylamid-2-methylpropanulfonsäure und dergleichen, und ein Salz davon; ein phosphorsäuregruppenhaltiges Monomer, wie beispielsweise Vinylphosphonsäure und dergleichen, und ein Salz davon; ein aminogruppenhaltiges Monomer, wie beispielsweise Allylamin, Diallylamin, 2-Dimethylaminoethylacrylat, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylacrylat, 3-Diethylaminopropylacrylamid, 3-Diethylaminopropylmethacrylat, 4-Aminostyrol, 4-Aminomethylstyrol, N,N-Dimethyl-N-(4-vinylbenzyl)amin, N,N-Diethyl-N-(4-vinylbenzyl)amin und dergleichen, und ein quaternäres Ammoniumsalz davon; ein stickstoffhaltiges, einen heterocyclischen Ring enthaltendes Monomer, wie beispielsweise 4-Vinylpyridin, 2-Vinylpyridin, N-Vinylimidazol, N-Vinylcarbazol und dergleichen, und ein quaternäres Ammoniumsalz davon; ein (Meth)acrylamid, wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Isopropylmethacrylamid, Diacetonaacrylamid, N-Methylolacrylamid, 4-Hydroxyphenylacrylamid und dergleichen; ein Hydroxyalkyl(meth)acrylat, wie beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Glycerimmonomethacrylat und dergleichen; ein alkylenoxygruppenhaltiges (Meth)acrylat, wie beispielsweise Methacrylsäuremethoxidiethylenglykolmonoester, Methacrylsäuremethoxypolyethylenglykolmonoester, Methacrylsäurepolypropylenglykolmonoester und dergleichen; N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und dergleichen, und die vorliegende Erfindung ist nicht auf diese Beispiele beschränkt. Diese wasserlöslichen Monomere können einzeln oder in wahlweiser Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0034] Ferner kann vorzugsweise ein Copolymer mit einem wahlweisen wasserunlöslichen Monomer zur Optimierung der Wasserentwickelbarkeit und zur Verbesserung der Festigkeit des Bildbereichs verwendet werden. Beispiele für solche wasserunlöslichen Monomere können ein Styrolderivat einschliessen, wie beispielsweise Styrol, 4-Methylstyrol, 4-Hydroxystyrol, 4-Acetoxystyrol, 4-Chlormethylstyrol, 4-Methoxystyrol und dergleichen; ein Alkyl(meth)acrylat, wie beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Dodecylmethacrylat und dergleichen; ein Aryl(meth)acrylat oder Arylalkyl(meth)acrylat, wie beispielsweise Phenylmethacrylat, Benzylmethacrylat und dergleichen; Acrylnitril, Methacrylnitril, Phenylmaleimid, Hydroxyphenylmaleimid; einen Vinylester, wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylchloracetat, Vinylpropionat, Vinyllactat, Vinylstearat, Vinylbenzoat und dergleichen; einen Vinylether, wie Methylvinylether, Butylvinylether und dergleichen; und verschiedene andere Arten an Monomeren, wie beispielsweise Acryloylmorpholin, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Allylalkohol, Vinyltrimethoxsilan, Glycidylmethacrylat und dergleichen. Ein Copolymer, das durch eine wahlweise Kombination dieser Monomere gebildet wird, kann als wasserlösliches Polymer (A) verwendet werden.

[0035] Das erfundungsgemäße wasserlösliche Polymer (A) ist besonders bevorzugt ein Polymer, worin die mit einer Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe über eine kationische Gruppe an die Hauptkette gebunden ist. In der optionalen Atomgruppe, die die Verbindungsgruppe zum Anbinden der durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe an die Hauptkette bildet, ist es am meisten bevorzugt, dass darin eine organische Oniumgruppe, wie beispielsweise eine quaternäre Ammoniumgruppe, die eine kationische Gruppe bildet, enthalten ist. In diesem Fall ist die Anzahl der durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppen, die in dem Polymer enthalten sind, direkt proportional zu der Anzahl der organischen Oniumgruppen, so dass, wenn das Verhältnis der durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppen in dem Polymer zur Verbesserung der Empfindlichkeit erhöht wird, die Wasserlöslichkeit nicht verringert wird, wodurch sowohl

die Empfindlichkeit als auch die Wasserentwickelbarkeit gleichzeitig erfüllt werden kann. Ein Polymer, worin die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe durch eine kationische Gruppe an die Polymerhauptkette gebunden ist, ist insbesondere ein Polymer mit einer Gruppe der folgenden Formel:



[0036] In der Formel repräsentiert A_1^+ eine organische Oniumgruppe, ausgewählt aus einer Ammoniumgruppe, einer Sulfoniumgruppe, einer Phosphoniumgruppe, einer Iodoniumgruppe und einer Oxoniumgruppe, und n_1 und n_2 sind jeweils eine ganze Zahl von 0 oder 1. Wenn A_1^+ eine Iodoniumgruppe ist, dann ist $n_1 = n_2 = 0$, wenn A_1^+ eine Sulfoniumgruppe oder eine Oxoniumgruppe ist, dann ist $n_1 = 1$ und $n_2 = 0$, und wenn A_1^+ eine Ammoniumgruppe oder eine Phosphoniumgruppe ist, dann ist $n_1 = n_2 = 1$.

[0037] In der Formel können R^5 und R^6 identisch oder voneinander verschieden sein, und repräsentieren jeweils eine Alkylgruppe (beispielsweise eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Cyclohexylgruppe, eine Benzylgruppe und dergleichen) oder eine Arylgruppe beispielsweise eine Phenylgruppe, eine 1-Naphthylgruppe und dergleichen). Diese Gruppen können durch mindestens einen Substituenten substituiert sein, und Beispiele für den Substituenten können ein Halogenatom, eine Carboxylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, eine Amidgruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Alkinylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Alkoxy carbonylgruppe, eine Aryloxy carbonylgruppe, eine Alkylsulfonylgruppe und eine Arylsulfonylgruppe einschliessen. Darüber hinaus können R^5 und R^6 eine Gruppe sein, die eine durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe, wie sie durch die oben genannte Formel (I) repräsentiert wird, enthält.

[0038] In der Formel können R^7 , R^8 und R^9 identisch oder voneinander verschieden sein, und sie haben jeweils die gleiche Bedeutung wie R^1 , R^2 und R^3 in der oben genannten Formel (I). Unter diesen Gruppen ist es bevorzugt, dass R^7 und R^8 beide Wasserstoffatome sind, und R^9 ist ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe mit 4 oder weniger Kohlenstoffatomen (beispielsweise eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe und dergleichen). R^{10} hat die gleiche Bedeutung wie R^4 in der obigen Formel (I). L_2 und L_3 repräsentieren jeweils eine polyvalente Verbindungsgruppe, genauer eine polyvalente Verbindungsgruppe, die ein Atom oder eine Atomgruppe, ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, einem Kohlenstoffatom, einem Stickstoffatom, einem Sauerstoffatom und einem Schwefelatom, umfassen. m_2 ist eine ganze Zahl von 0-4, p_2 ist eine ganze Zahl von 0 oder 1 und q_2 ist eine ganze Zahl von 1-4.

[0039] Ferner können ein N-Atom, ein S-Atom oder ein P-Atom, die die organische Oniumgruppe A_1^+ bilden, eine Ringstruktur (beispielsweise einen Pyridiniumring, einen 2-Chinoliniumring, einen Morphiniumring, einen Piperidiniumring, einen Pyrrolidiniumring, einen Tetrahydrophenoniumring und dergleichen) mit mindestens einer Gruppe, die wahlweise ausgewählt ist aus R^5 , R^6 , L_2 und L_3 , bilden. Diese Ringstrukturen können durch mindestens einen Substituenten substituiert sein, ausgewählt aus einem Halogenatom, einer Carboxylgruppe, einer Sulfogruppe, einer Nitrogruppe, einer Cyanogruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Alkoxygruppe, einer Aryloxygruppe, einer Alkylthiogruppe, einer Arylthiogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Arylaminogruppe, einer Acylaminogruppe, einer Alkoxycarbonylgruppe, einer Aryloxy carbonylgruppe, einer Alkylsulfonylgruppe und einer Arylsulfonylgruppe.

[0040] Ferner kann in dem erfindungsgemässen wasserlöslichen Polymer (A) zusätzlich zu dem Polymer mit einer sich wiederholenden Einheit, worin die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe über eine kationische Gruppe an die Hauptkette gebunden ist, wie oben beschrieben, ein Polymer verwendet werden, das eine sich wiederholende Einheit, worin die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe direkt an die Hauptkette gebunden ist, oder über eine Verbindungsgruppe, die keine kationische Gruppe enthält, und eine sich wiederholende Einheit, die eine kationische Gruppe aufweist, enthält.

[0041] Beispiele für das erfindungsgemässen wasserlöslichen Polymer (A) sind unten angegeben, jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht hierauf beschränkt. Zahlenangaben in den beispielhaften Strukturformeln bedeuten Gewichtsprozent (Gew.-%) der jeweiligen sich wiederholenden Einheit in dem Copolymer, bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

5

10

15

20

25

30

35

40

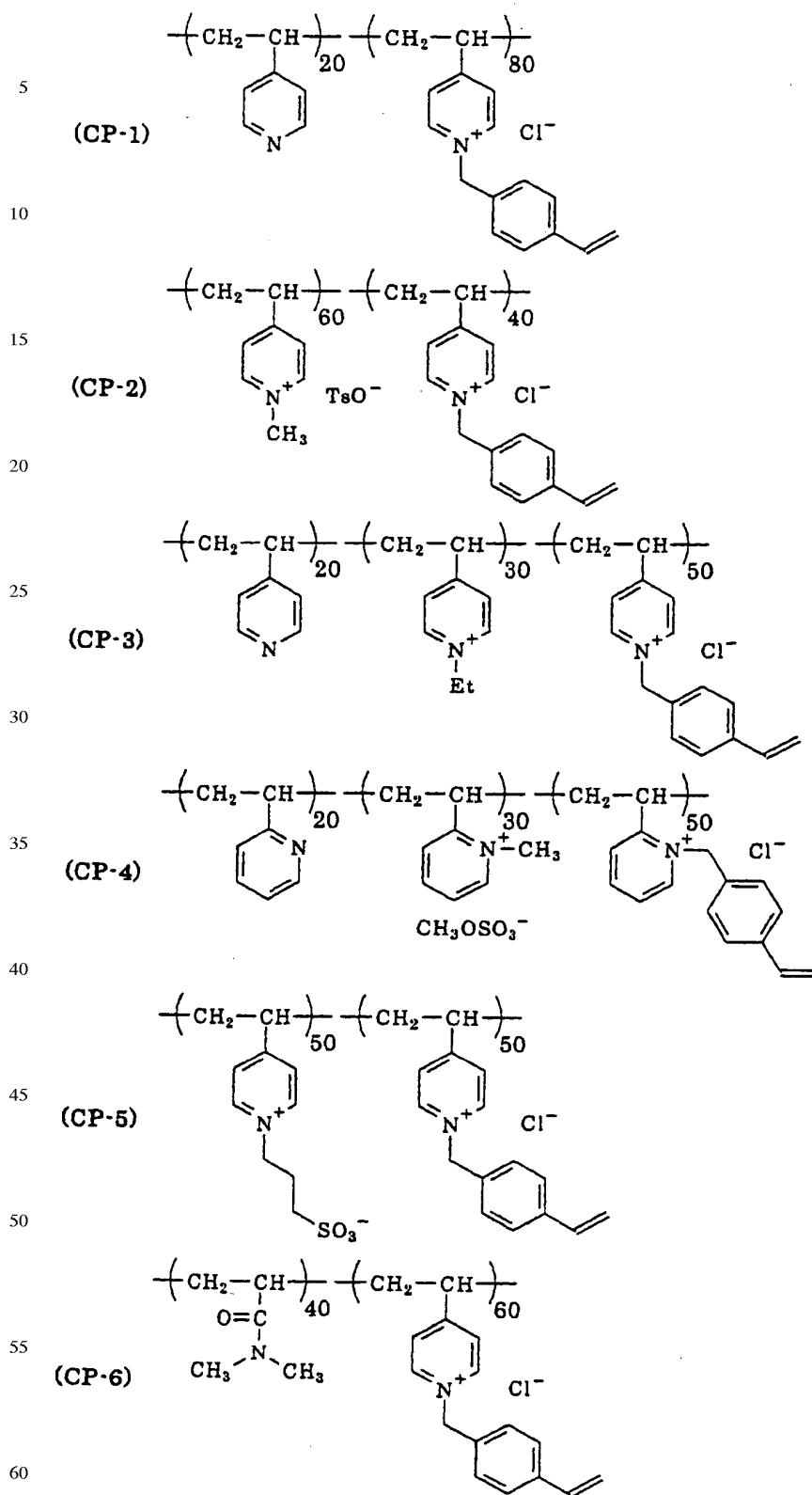
45

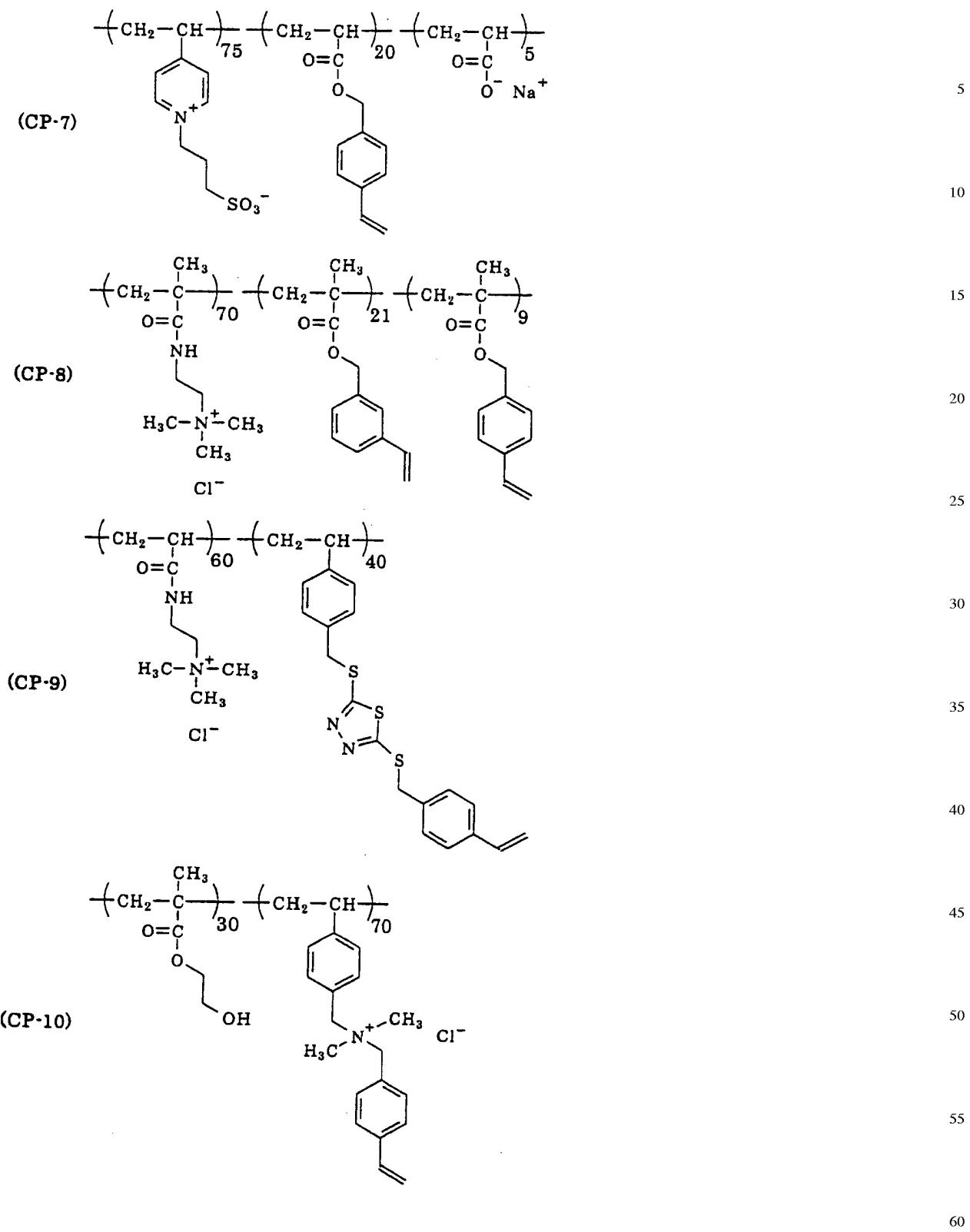
50

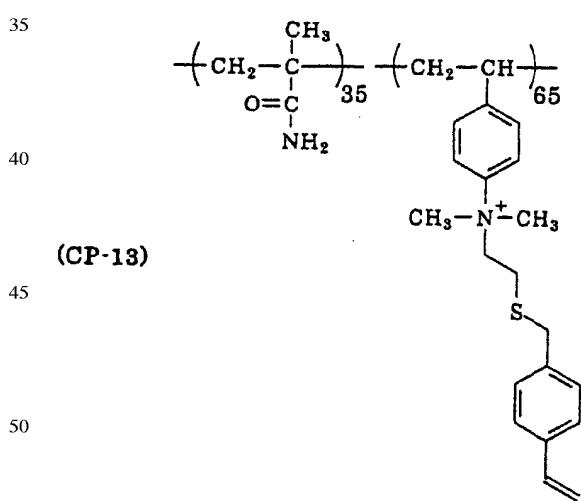
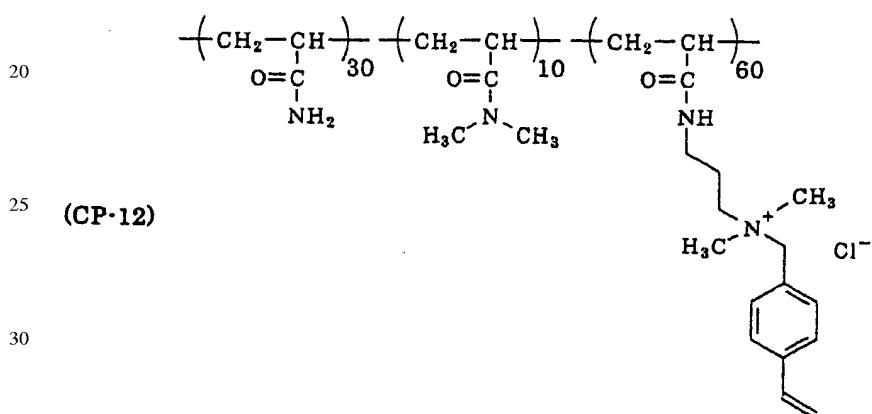
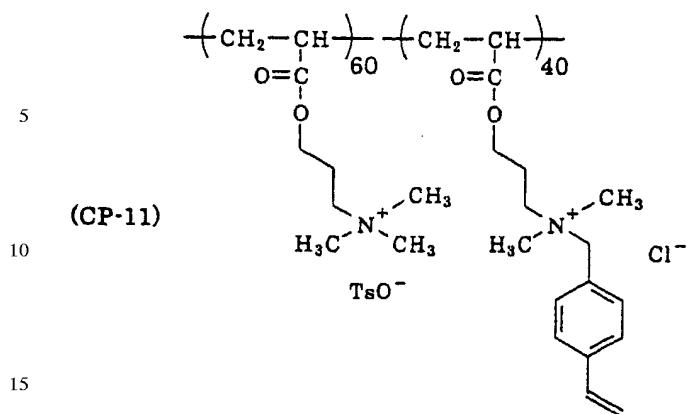
55

60

65



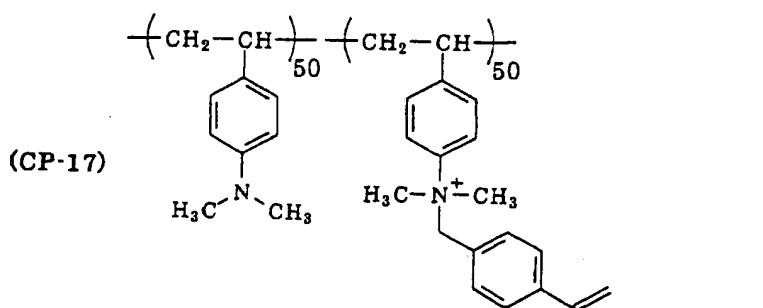
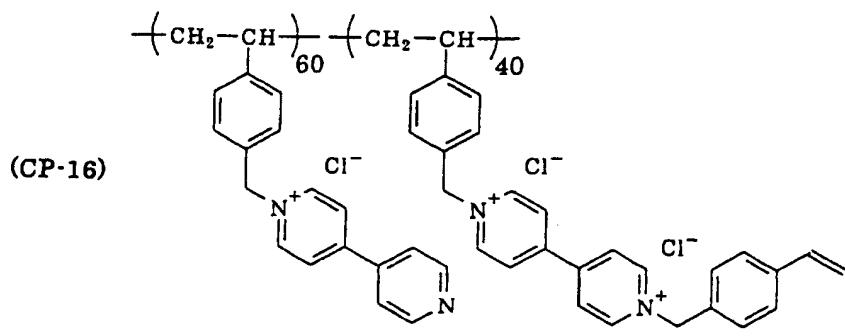
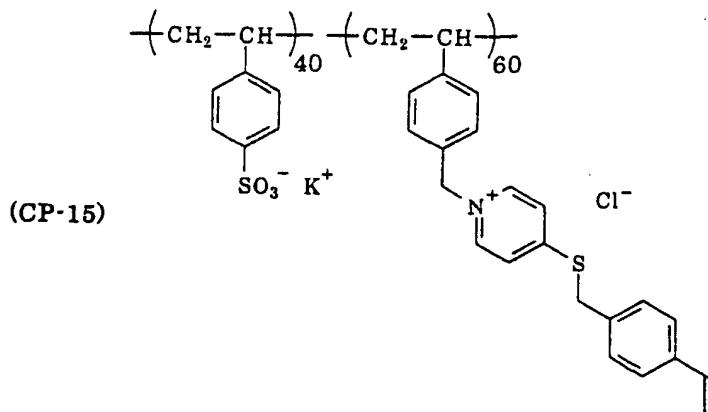
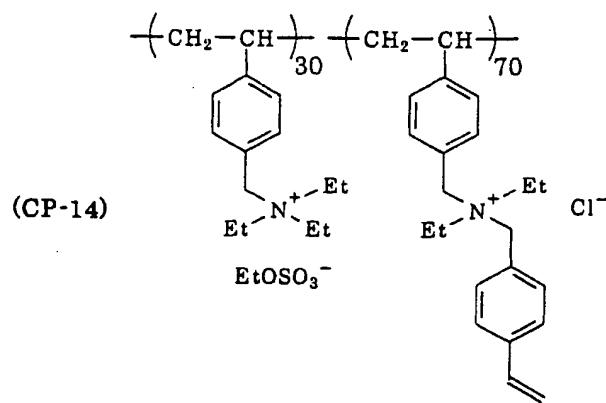


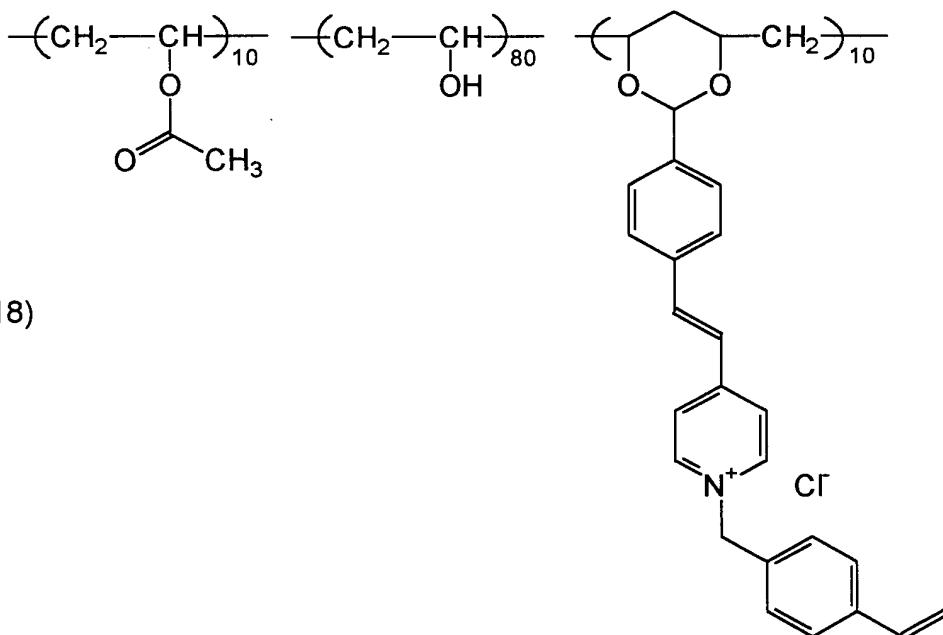


55

60

65





[0042] Bezuglich der Anteile der jeweiligen sich wiederholenden Einheiten, die das erfindungsgemäße wasserlösliche Polymer (A) bilden, in dem gesamten Polymer gibt es bevorzugte Bereiche. Wenn die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe über eine kationische Gruppe, wie oben erwähnt, gebunden ist, ist der Anteil der sich wiederholenden Einheiten in dem Polymer, bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung, vorzugsweise 5 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt im Bereich von 10–80 Gew.-%.

[0043] Auch wenn das Polymer eine sich wiederholende Einheit, worin die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe direkt oder über eine Verbindungsgruppe, die keine kationische Gruppe enthält, an die Hauptkette gebunden ist, und eine sich wiederholende Einheit, die eine kationische Gruppe aufweist, umfasst, ist der Anteil der sich wiederholenden Einheiten, die die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe aufweisen, vorzugsweise im Bereich von 5–70 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 10–50 Gew.-%, auf Basis der Gesamtmenge des wasserlöslichen Polymers (A). Der Anteil der sich wiederholenden Einheiten, die eine kationische Gruppe aufweisen, liegt vorzugsweise im Bereich von 30–95 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 50–90 Gew.-%, auf Basis der Gesamtmenge des wasserlöslichen Polymers (A).

[0044] Wenn das erfindungsgemäße wasserlösliche Polymer (A) ein Copolymer mit einem wahlweisen wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Monomer umfasst, ist der Anteil der sich wiederholenden Einheiten, die von dem wasserlöslichen Monomer oder dem wasserunlöslichen Monomer abgeleitet sind, vorzugsweise 65 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt 40 Gew.-% oder weniger.

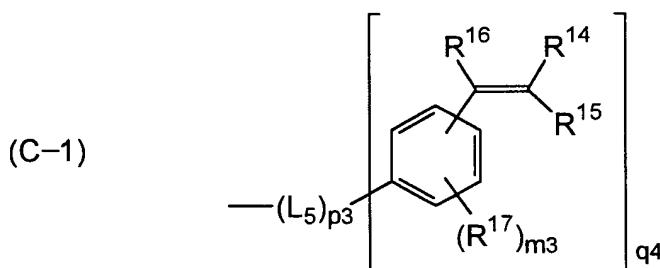
[0045] Das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht des erfindungsgemäßen wasserlöslichen Polymers (A) liegt vorzugsweise im Bereich von 1000–1 000 000, besonders bevorzugt im Bereich von 10 000–300 000, in Einheiten des Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewichts. Das erfindungsgemäße wasserlösliche Polymer (A) kann einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr Arten in Mischung miteinander verwendet werden. In der vorliegenden Beschreibung bedeutet das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht, das gemessen wird mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC) mit Polystyrol als Standard.

[0046] Nachfolgend wird das wasserlösliche Polymer mit einer durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe und einer Sulfonatgruppe in der Seitenkette (das wasserlösliche Polymer (B)) detailliert erläutert.

[0047] Das erfindungsgemäße wasserlösliche Polymer (B) ist ein wasserlösliches Polymer, worin die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe und eine Sulfonatgruppe beide direkt oder über eine wahlweise Verbindungsgruppe an die Hauptkette gebunden sind. Diese Verbindungsgruppen sind nicht sonderlich beschränkt und können eine wahlweise Gruppe, ein Atom oder eine zusammengesetzte Gruppe, worin diese miteinander kombiniert sind, einschließen. Die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe und die Sulfonatgruppe können unabhängig voneinander an die Hauptkette gebunden sein, oder die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe und die Sulfonatgruppe können in einer Form gebunden sein, worin sie gemeinsam einen Teil der oder die gesamte Verbindungsgruppe beinhalten.

[0048] In der oben genannten, durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe kann die Phenylgruppe substituiert sein, und die Vinylgruppe kann substituiert sein durch ein Halogenatom, eine Carboxylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, eine Amidgruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe und dergleichen.

[0049] Genauer ist das erfindungsgemäße wasserlösliche Polymer (B) ein Polymer mit Gruppen, die durch die folgenden Formeln repräsentiert werden, in den Seitenketten.



[0050] In der Formel können R^{14} , R^{15} und R^{16} identisch oder voneinander verschieden sein und sie haben jeweils die gleichen Bedeutungen wie R^1 , R^2 und R^3 in Formel (I). R^{17} hat die gleiche Bedeutung wie R^4 in Formel (I). L_5 hat die gleiche Bedeutung wie L_1 in Formel (I). m_3 ist eine ganze Zahl von 0–4, p_3 ist eine ganze Zahl von 0 oder 1, und q_4 ist eine ganze Zahl von 1–4.

[0051] Von den durch die obige Formel repräsentierten Gruppen sind diejenigen bevorzugt, worin R^{16} ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe mit 4 oder weniger Kohlenstoffatomen (beispielsweise eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe) ist, und R^{14} und R^{15} beide Wasserstoffatome darstellen. Ferner sind als Verbindungsgruppen L_5 solche bevorzugt, die einen heterocyclischen Ring enthalten, und q_4 ist vorzugsweise 1 oder 2.



[0052] In der Formel hat L_6 die gleiche Bedeutung wie L_1 in Formel (I). Ferner kann L_6 üblicherweise einen Teil oder die Gesamtheit von L_5 in der obigen Formel beinhalten.

[0053] In der Formel repräsentiert X^+ ein Kation, das die notwendige Ladung zur Neutralisierung des Sulfoanions liefert, und kann ein monovalentes oder polyvalentes Kation (divalent oder höher) sein. Spezifische Beispiele für solche Kationen sind ein Alkalimetallion (beispielsweise Natrium, Kalium, Magnesium, Lithium, Calcium, Barium, Zink usw.), ein organisches Ammoniumion (beispielsweise Ammonium, Triethylammonium, Pyridinium, Tetra-n-butylammonium usw.), ein Iodoniumion (beispielsweise Diphenyliodonium usw.), ein Sulfoniumion (beispielsweise Triphenylsulfonium usw.), ein Diazoniumion und dergleichen. Unter diesen werden besonders bevorzugt ein Alkalimetallion oder ein organisches Ammoniumion verwendet.

[0054] Das Verfahren zur Einführung der durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe in ein Polymer ist nicht sonderlich beschränkt, und wenn ein Monomer mit der durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe polymerisiert wird, wird erwartet, dass die Vinylgruppe ebenfalls reagiert, wodurch die Gelierung des Polymers hervorgerufen wird, weshalb dieses nicht bevorzugt ist. Folglich ist es besonders bevorzugt, ein Verfahren anzuwenden, worin ein Precursorspolymer ohne durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe vorab synthetisiert wird und anschliessend die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe nach einer herkömmlichen bekannten Reaktion in das Precursorspolymer eingeführt wird.

[0055] Das Verfahren zur Einführung einer Sulfonatgruppe in ein Polymer ist nicht sonderlich beschränkt, und es kann ein Monomer, das die Sulfonatgruppe enthält, polymerisiert werden, oder es kann ein Precursorspolymer, das keine Sulfonatgruppe aufweist, vorab synthetisiert werden, und anschliessend wird die Sulfonatgruppe nach einer herkömmlichen bekannten Reaktion eingeführt.

[0056] Das erfindungsgemäße wasserlösliche Polymer (B) kann ein Polymer sein, das aus sich wiederholenden Einheiten, die die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe in der Seitenkette und einer sich wiederholenden Einheit, die die Sulfonatgruppe aufweist, besteht. Andererseits kann es ein Polymer sein, in das andere sich wiederholende Einheiten eingeführt sind, solange der erfindungsgemäße Effekt nicht verhindert wird. Ferner kann es ein Copolymer mit anderen Monomeren sein. Beispiele für solche Monomere können alle wasserlöslichen Monomere und wasserunlöslichen Monomere einschliessen, die exemplarisch für das oben genannte wasserlösliche Polymer (A) angegeben wurden. Diese Monomere können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0057] Spezifische Beispiele für das erfindungsgemäße wasserlösliche Polymer (B) sind unten angegeben, jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht auf diese beschränkt. Die Zahlenwerte in den beispielhaft angegebenen Strukturformeln bedeuten Gewichtsprozent (Gew.-%) der jeweiligen sich wiederholenden Einheit in dem Copolymer, bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

5

10

15

20

25

30

35

40

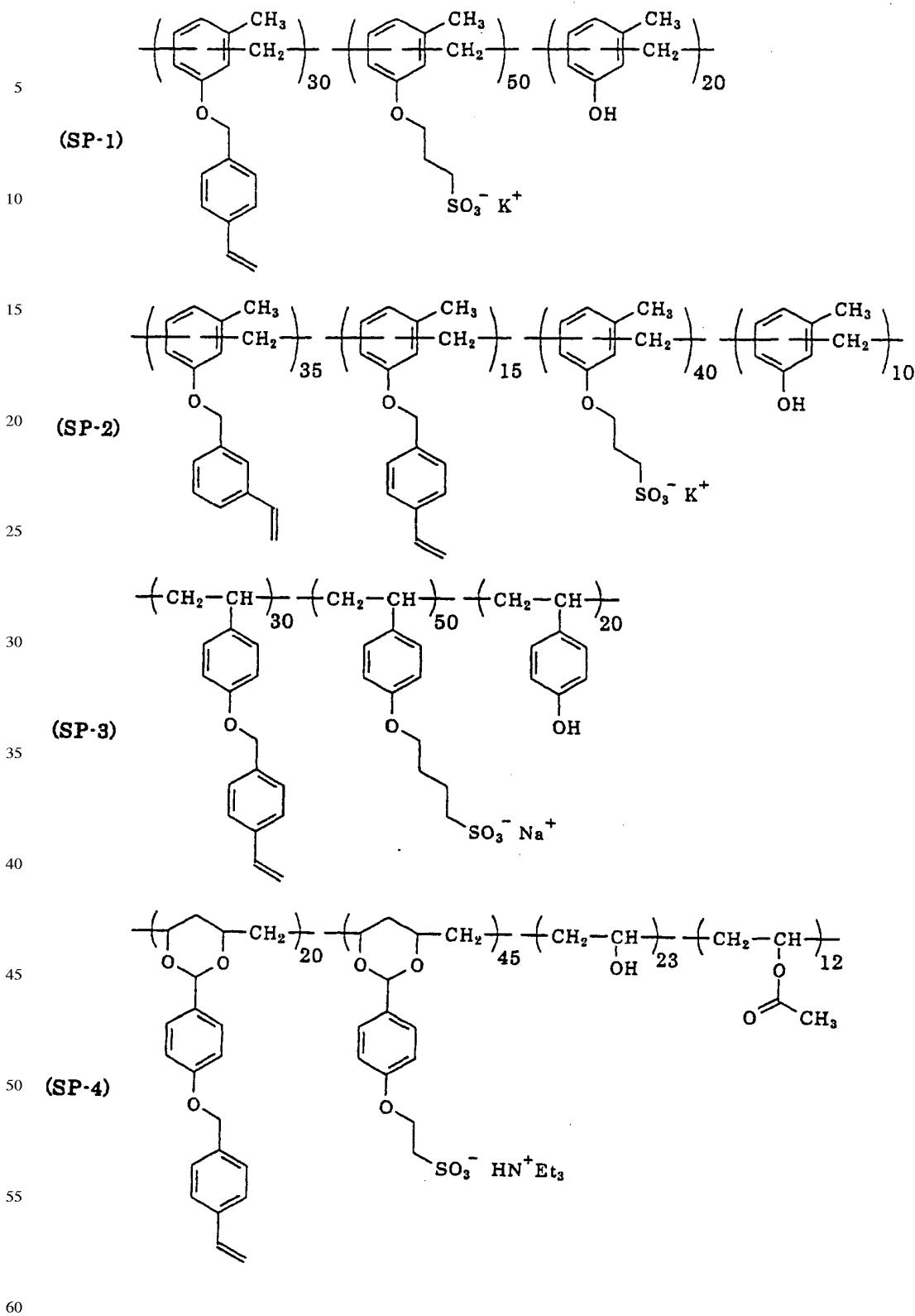
45

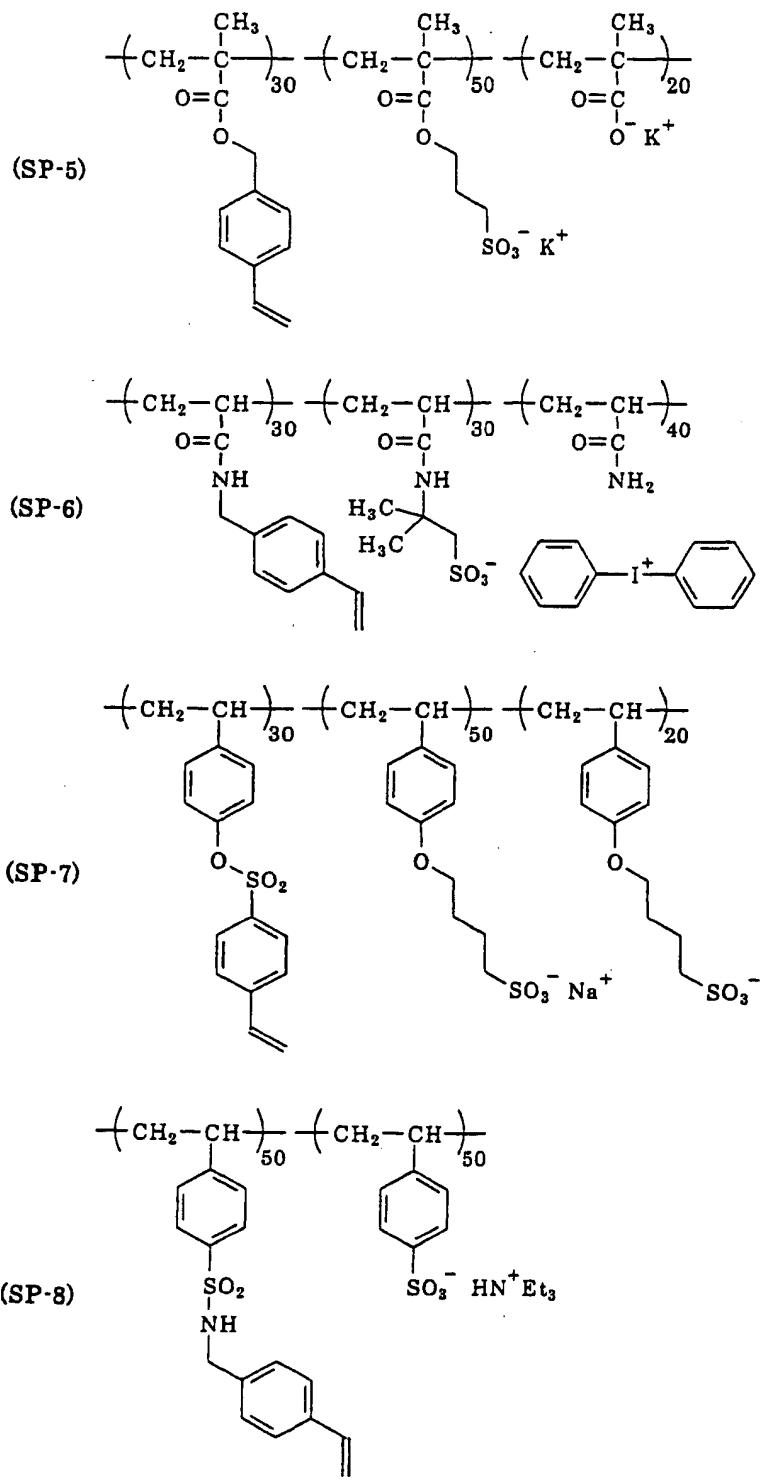
50

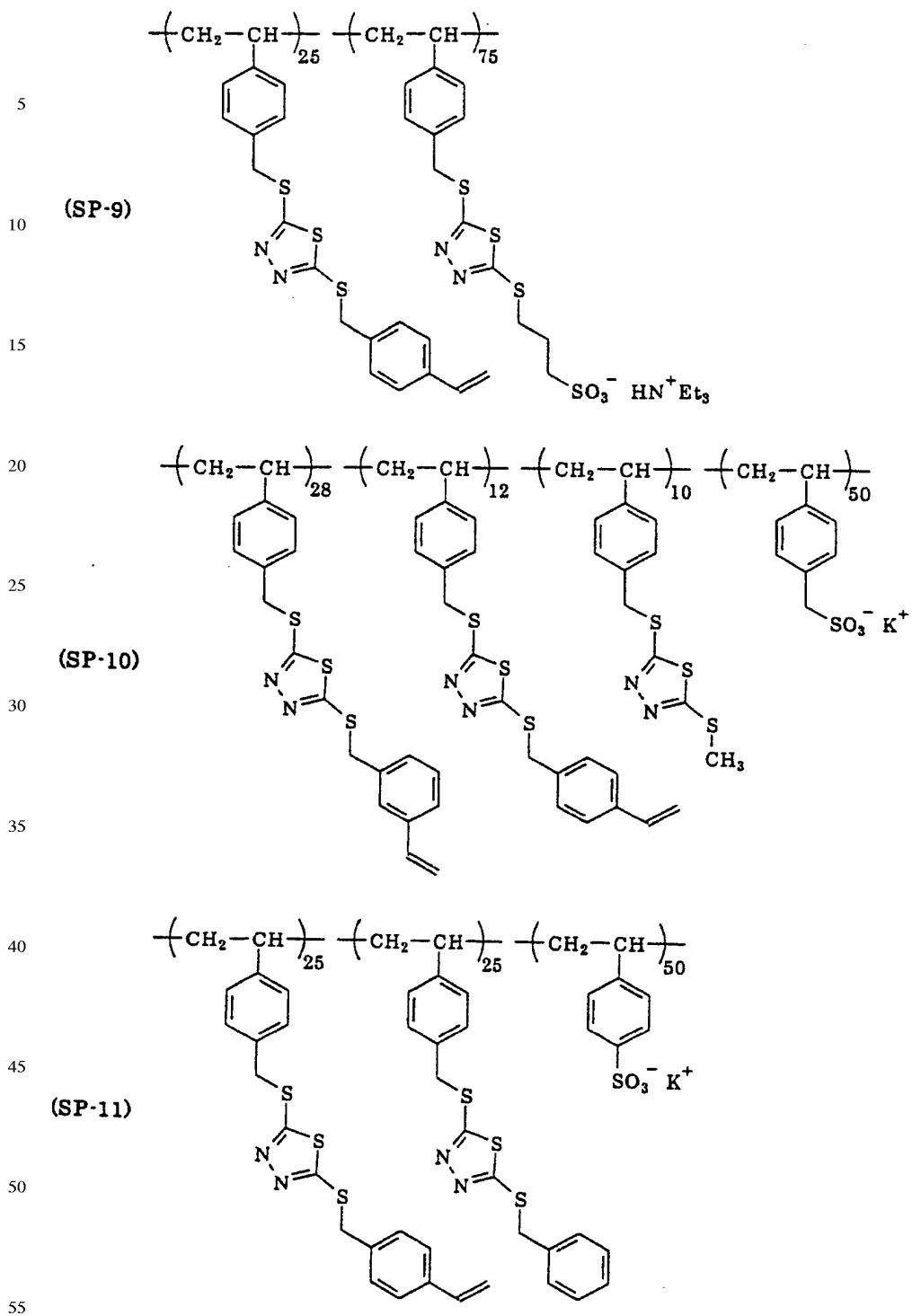
55

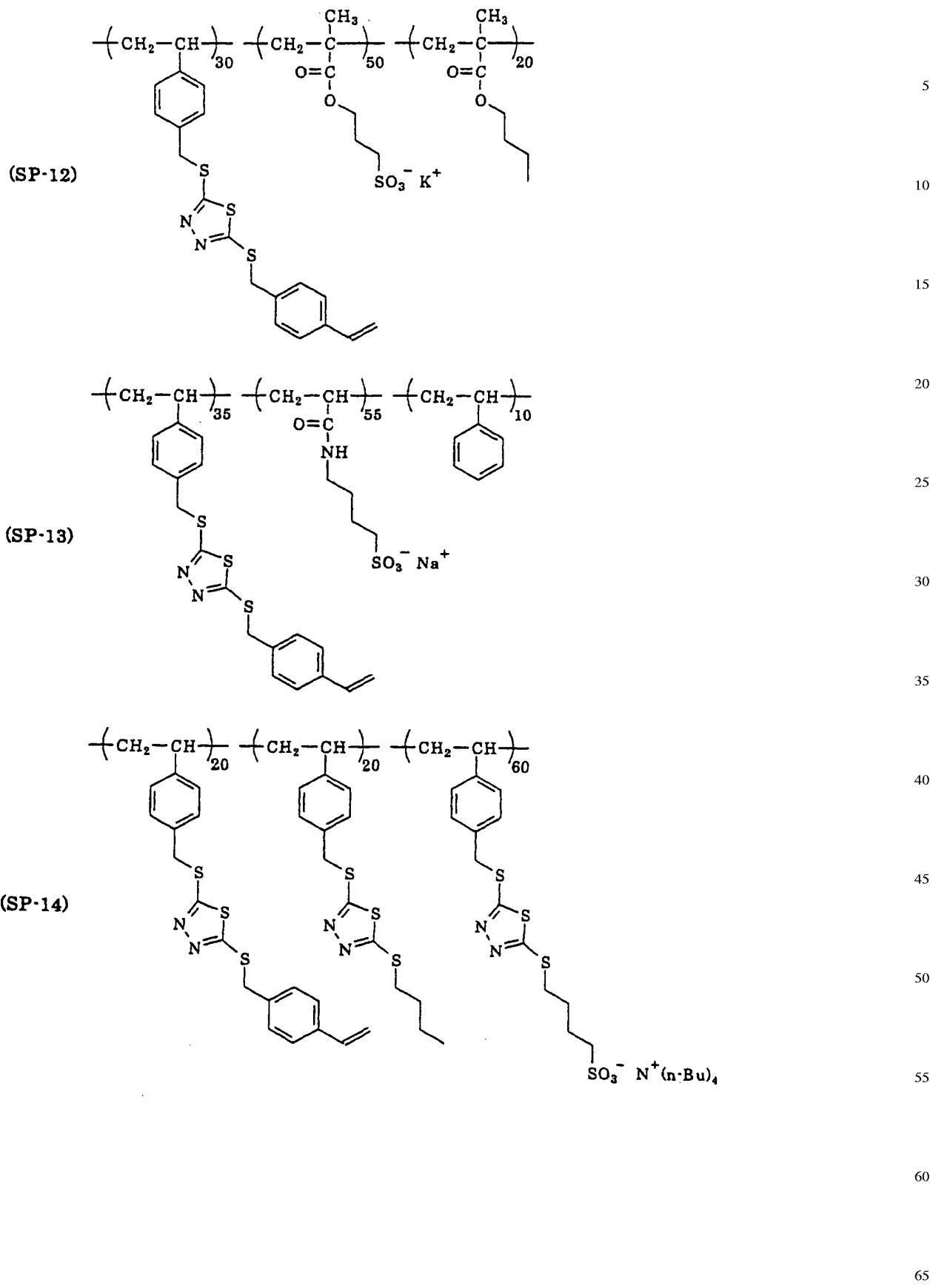
60

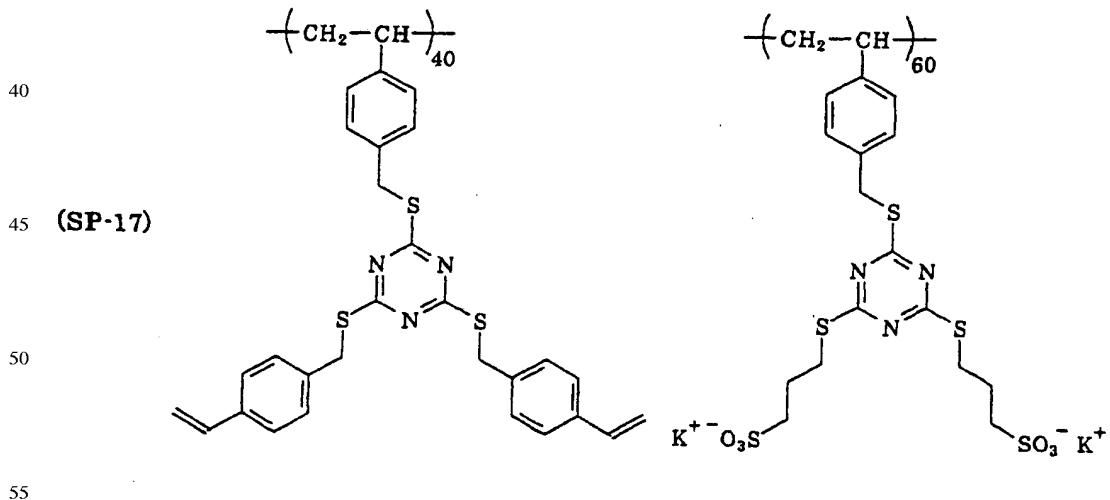
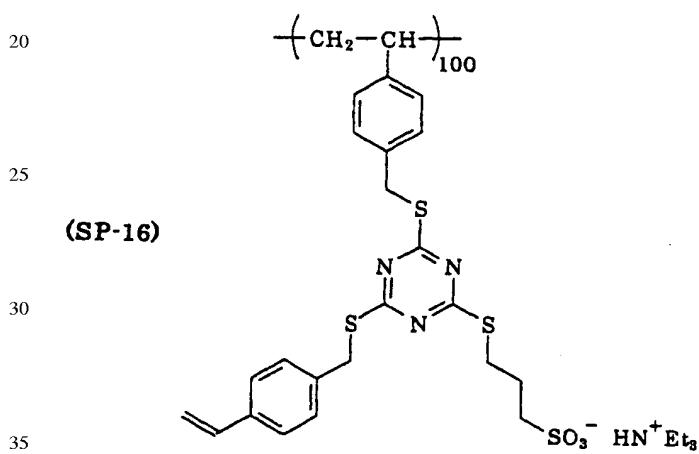
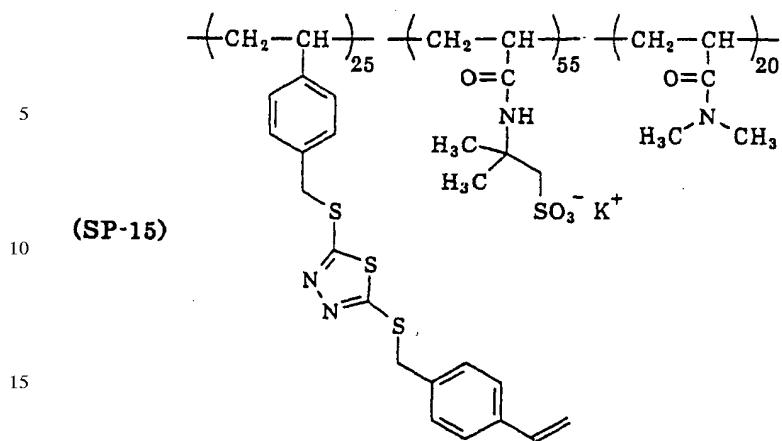
65





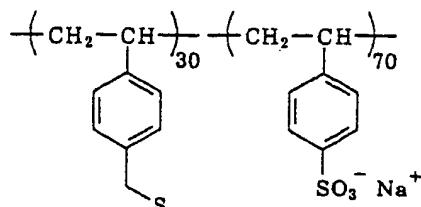




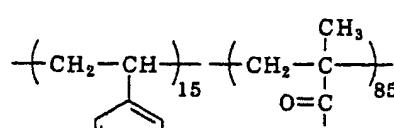
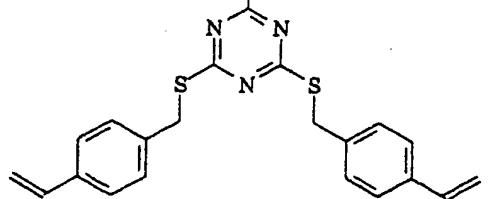


60

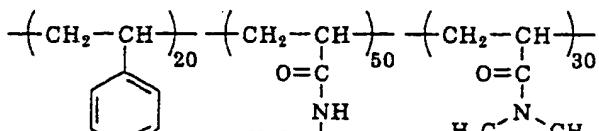
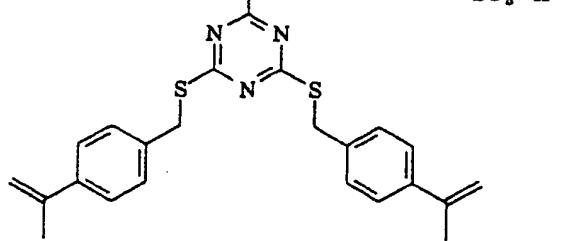
65



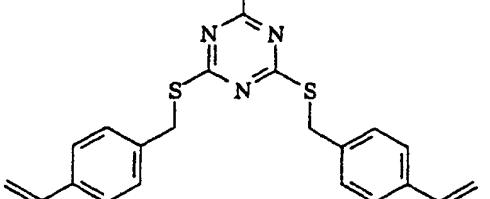
(SP-18)



(SP-19)



(SP-20)



[0058] Bezüglich der Anteile der sich wiederholenden Einheit, worin die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe direkt oder über eine optionale polyvalente Verbindungsgruppe an die Hauptkette gebunden ist, und der sich wiederholenden Einheit, worin die Sulfonatgruppe über eine optionale polyvalente Verbindungsgruppe gebunden ist, die das erfindungsgemäße wasserlösliche Polymer (B) bilden, in dem gesamten Polymer, gibt es bevorzugte Bereiche. Der Anteil der sich wiederholenden Einheit, worin die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe direkt oder über eine optionale polyvalente Verbindungsgruppe an die Hauptkette gebunden ist, in dem Polymer, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung als 100 Gew.-%, beträgt vorzugsweise 5–70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10–50 Gew.-%. Ferner ist der Anteil der sich wiederholenden Einheit, worin die Sulfonatgruppe direkt oder über eine optionale polyvalente Verbindungsgruppe an die Hauptkette gebunden ist, vorzugsweise im Bereich von 10–95 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 30–90 Gew.-%.

[0059] Wenn das erfindungsgemäße wasserlösliche Polymer (B) durch die obigen sich wiederholenden Einheiten in Kombination von anderen wahlweisen, sich wiederholenden Einheiten gebildet wird, ist der Anteil der anderen sich wiederholenden Einheiten vorzugsweise im Bereich von 65 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt im Bereich von

40 Gew.-% oder weniger.

[0060] Das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht des erfindungsgemäßen wasserlöslichen Polymers (B) liegt vorzugsweise im Bereich von 1000–1 000 000, besonders bevorzugt 10 000–300 000, das in der gleichen Weise wie bei dem wasserlöslichen Polymer (A) gemessen wird, wie oben beschrieben. Das erfindungsgemäße wasserlösliche Polymer (B) kann einzeln oder in Kombination von wahlweise zwei oder mehr Arten verwendet werden.

[0061] Bezuglich der Löslichkeit in Wasser der oben genannten, erfindungsgemäßen, wasserlöslichen Polymere (A) und (B) gibt es bevorzugte Bereiche. Das heißt, die oben genannten wasserlöslichen Polymere (A) und (B) werden jeweils in 100 ml deionisiertem Wasser bei 25°C in einer Menge von 0,5 g oder mehr, besonders bevorzugt 2,0 g oder mehr, gelöst.

[0062] In der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung können optionale und allgemein bekannte verschiedene Arten von Binderharzen durch Vermischen mit den oben genannten wasserlöslichen Polymeren (A) und (B) verwendet werden. Solche Binderharze sind nicht sonderlich beschränkt, und es ist ein Polymer zu nennen, das durch alle oben beispielhaft aufgeführten Monomere gebildet wird, Polyvinylphenol, ein Phenolharz, Polyhydroxybenzal, Gelatine, Polyvinylalkohol, ein Celluloseharz, wie beispielsweise Carboxymethylcellulose, ein Polyimidharz und dergleichen. Als diese Binderharze wird vorzugsweise ein wasserlösliches Harz verwendet, und ein wasserlösliches Binderharz, in dem mindestens eines der oben beispielhaft angegebenen wasserlöslichen Monomere verwendet wird, oder ein wasserlösliches Binderharz, wie beispielsweise Gelatine, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose und dergleichen, ist besonders bevorzugt.

[0063] Im Stand der Technik wird, wenn eine Fotoradikalpolymerisation angewandt wird, diese leicht durch Luftsauerstoff beeinträchtigt, so dass es notwendig ist, eine Harzsicht, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, das eine Sauerstoffbarriereeigenschaft besitzt, auf der Oberfläche einer lichtempfindlichen Schicht als Überbeschichtungsschicht bereitzustellen. Ferner ist es notwendig, nach der Belichtung eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von etwa 100°C für mehrere Minuten durchzuführen, damit die Polymerisation gefördert oder vervollständigt wird.

[0064] Im Gegensatz dazu hat das erfindungsgemäße wasserlösliche Polymer mit einer durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe die Eigenschaften, dass es eine lichtempfindliche Zusammensetzung ergibt, die ohne Bereitstellung einer Überbeschichtungsschicht ausreichend fotogehärtet wird und keine Wärmebehandlung nach der Belichtung durchgeführt wird. Darüber hinaus besitzt es die Eigenschaft, dass die lichtempfindliche Zusammensetzung mit hoher Empfindlichkeit unter Verwendung eines Fotopolymerisationsinitiators oder einer Foto-Säuregenerators und eines Sensibilisierungsfarbstoffs in Kombination miteinander erhalten werden kann. Ferner zeigt die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung den Vorteil, dass die Latentbildregression extrem gering ist.

[0065] Die lichtempfindliche Zusammensetzung, in der die wasserlöslichen Polymere (A) und (B) gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, wird durch Vernetzung der durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe in dem Polymer im belichteten Bereich (der Bereich, der mit Licht bestrahlt wird) durch einen Fotopolymerisationsinitiator oder einen Foto-Säuregenerator wasserunlöslich, während durch Inkorporierung einer kationischen Gruppe oder einer Sulfonatgruppe die Wasserlöslichkeit im unbelichteten Bereich (dem Bereich, der nicht mit Licht bestrahlt wird) extrem hoch wird. Folglich wird der nicht-belichtete Bereich (Nichtbildbereich) durch Wasserentwicklung aufgelöst und entfernt, während der belichtete Bereich (Bildbereich) ohne Auflösung zurückbleibt, wodurch ein Reliefbild gebildet wird. Charakteristische Merkmale der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung liegen in einer extrem hohen Wasserlöslichkeit im unbelichteten Bereich, der rasch durch Wasserentwicklung aufgelöst und entfernt werden kann, und Eignung zur stabilen Wasserentwicklung durch Verbesserung der Bildfestigkeit und hydrophoben Eigenschaften im belichteten Bereich, sowie hohe Auflösung. Insbesondere wenn die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung für eine Lithografiedruckplatte verwendet wird, wird die tintenaufnehmende Eigenschaft im Bildbereich merklich verbessert, was bei herkömmlichen Lithografiedruckplatten vom wasserentwickelbaren Typ schwierig ist, und es kann ein Effekt exzellenter Druckstabilität erzielt werden. Im Stand der Technik war bekannt, dass die Polymerisationsaktivität eines Monomers vom Styroltyp unter Verwendung eines Radikalerzeugers extrem niedriger ist als diejenige der Fotopolymerisation eines Monomers vom Methacrylattyp unter Verwendung desselben. Beispielsweise kann auf "Lightsensitive Resin" von Takahiro Tunoda, veröffentlicht von der Japanese Society of Printing Science and Technology, 1972, Seite 46, Bezug genommen werden. Erfindungsgemäß wurde jedoch durch Verwendung eines wasserlöslichen Polymers, in das eine durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe eingeführt wurde, das ein Material vom Styroltyp darstellt, herausgefunden, dass eine lichtempfindliche Zusammensetzung mit hoher Empfindlichkeit und der Eignung zur Entwicklung mit Wasser erhalten werden kann. Als ein extrem wichtiger Effekt der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung ist anzumerken, dass die Vernetzung ohne Beeinträchtigung durch Luftsauerstoff durchgeführt werden kann. Ferner haben die Erfinder herausgefunden, dass eine lichtempfindliche Zusammensetzung mit hoher Empfindlichkeit und Eignung zur Bewirkung der Wasserentwicklung auch unter Verwendung eines Foto-Säuregenerators erhalten werden kann.

[0066] Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung enthält mindestens eines aus einem Fotopolymerisationsinitiator und einem Foto-Säuregenerator, zusätzlich zu den oben genannten wasserlöslichen Polymeren (A) und (B). Als erfindungsgemäß zu verwendender Fotopolymerisationsinitiator kann eine wahlweise Verbindung verwendet werden, sofern es eine Verbindung ist, die durch Bestrahlung mit Licht oder Elektronenstrahlen zur Erzeugung eines Radikals in der Lage ist.

[0067] Beispiele für den erfindungsgemäß verwendbaren Fotopolymerisationsinitiator können (a) ein aromatisches Keton, (b) eine aromatische Oniumsalzverbindung, (c) ein organisches Peroxid, (d) eine Hexarylbiimidazolverbindung, (e) eine Ketoximesterverbindung, (f) eine Aziniumverbindung, (g) eine aktive Esterverbindung, (h) eine Metallocenverbindung, (i) eine Trihaloalkyl-substituierte Verbindung und (j) ein organisches Borat und dergleichen einschliessen.

[0068] Als bevorzugte Beispiele für das aromatische Keton (a) sind eine Verbindung mit Benzophenonstruktur oder Thioxanthonstruktur, wie in "Radiation Curing in Polymer Science And Technology", J. P. Fouassier, J. F. Raber (1993), Seiten 77–177, offenbart, zu nennen, sowie eine α -Thiobenzophenonverbindung, wie in JP-B-6416/1973 offenbart, eine Benzoinetherverbindung, wie in JP-B-3981/1973 offenbart, eine α -substituierte Benzoinetherverbindung, wie in JP-B-

22326/1973 offenbart, ein Benzoinderivat, wie in JP-B-23664/1973 offenbart, ein Aroylphosphonsäureester, wie in JP-B-30704/1982 offenbart, ein Dialkoxybenzophenonderivat, wie in JP-B-26483/1985 offenbart, ein Benzoinetherderivat, wie in JP-B-36403/1985 und JP-A-81345/1987 offenbart, p-Di(dimethylaminobenzoyl)-benzol, wie in JP-A-211452/1990 offenbart, ein Thio-substituiertes aromatisches Keton, wie in JP-A-194062/1986 offenbart, ein Acylphosphinsulfid wie in JP-B-9597/1990 offenbart, ein Acylphosphinderivat, wie in JP-B-9596/1990 offenbart, ein Thioxanthonderivat, wie in JP-B-61950/1988 offenbart, ein Cumarinderivat, wie in JP-B-42864/1984 offenbart, und dergleichen. [0069] Beispiele für das aromatische Oniumsalz (b) können ein aromatisches Oniumsalz eines Elements, ausgewählt aus N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te und I einschliessen. Als ein solches aromatisches Oniumsalz sind die Verbindungen zu nennen, die in JP-B-14277/1977, 14278/1977 und 14279/1977 offenbart sind.

5

[0070] Beispiele für das organische Peroxid (c) können nahezu alle organischen Verbindungen einschliessen, die mindestens eine Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung im Molekül aufweisen, und es kann vorzugsweise ein Peroxidester verwendet werden, wie beispielsweise 3,3',4,4'-Tetra(tertbutylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(tertamyloperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(terthexylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(tertOctylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(cumylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(pisopropylcumylperoxycarbonyl)benzophenon, Di-tertbutylperoxyisophthalat und dergleichen.

10

[0071] Beispiele für das Hexaarylbiimidazol (d) können ein Lophindimerderivat einschliessen, wie beispielsweise 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o,p-dichlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(m-methoxyphenyl)biimidazol, 2,2'-Bis(o,o'-dichlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-nitrophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-methylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-trifluormethylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol und dergleichen, wie in JP-B-37377/1970 und 86516/1969 offenbart.

15

[0072] Beispiele für den Ketoimester (e) können 3-Benzoyloxyiminobutan-2-on, 3-Propionyloxyiminobutan-2-on, 2-Acetoxyiminopentan-3-on, 2-Acetoxyimino-1-phenylpropan-1-on, 2-Benzoyloxyimino-1-phenylpropan-1-on, 3-p-Toluolsulfonyloxyiminobutan-2-on, 2-Ethoxycarbonyloxyimino-1-phenylpropan-1-on und dergleichen einschliessen.

20

[0073] Beispiele für die Azoniumsalzverbindung (f) können eine Verbindungsgruppe einschliessen, die eine N-O-Bindung aufweisen, wie in JP-A-138345/1988, 142345/1988, 142346/1988, 143537/1988 und 42363/1981 offenbart.

25

[0074] Beispiele für die aktive Esterverbindung (g) können eine Imidosulfonatverbindung, wie in JP-B-6223/1987 offenbart, und ein aktives Sulfonatderivat, wie in JP-B-14340/1988 und JP-A-174831/1984 offenbart, einschliessen.

[0075] Beispiele für die Metallocenverbindung (h) können eine Titanocenverbindung, wie in JP-A-152396/1984, 151197/1986, 41484/1988, 249/1990 und 4705/1990 offenbart, und einen Eisen-Allen-Komplex, wie in JP-A-304453/1989 und 152109/1989 offenbart, einschliessen.

30

[0076] Beispiele für die Trihaloalkyl-substituierte Verbindung (i) können eine Verbindung mit mindestens einer Trihaloalkylgruppe, wie beispielsweise eine Trichlormethylgruppe, eine Tribrommethylgruppe und dergleichen, in Molekül einschliessen. Bevorzugte Beispiele hierfür können eine Verbindung einschliessen, worin die Trihaloalkylgruppe an einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring, wie beispielsweise s-Triazin oder Oxadiazol, gebunden ist, oder eine Trihaloalkylsulfonylverbindung, worin die Trihaloalkylgruppe an einen aromatischen Ring oder einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring über eine Sulfonylgruppe gebunden ist. Beispielsweise sind insbesondere eine Trihalomethyl-s-triazin-Verbindung zu nennen, wie sie in unserer parallelen US-Anmeldung 09/771 568, den US-PSen 3 954 475, 3 987 037 und 4 189 323 und JP-A-151644/1986, 298339/1988, 69661/1992 und 153859/1999 offenbart ist, sowie ein 2-Trihalomethyl-1,3,4-oxadiazolderivat, wie in unserer parallelen US-Anmeldung 09/771 568 und JP-A-74728/1979, 77742/1980, 138539/1985, 143748/1986, 362644/1992 und 84649/1999 offenbart. Ferner ist eine Trihaloalkylsulfonylverbindung zu nennen, worin die Trihaloalkylgruppe an einen aromatischen Ring oder einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring über eine Sulfonylgruppe gebunden ist, wie in unserer parallelen US-Anmeldung 09/771 568 und JP-A-2001-290271 offenbart.

35

[0077] Das organische Borat (j) ist eine Verbindung, die ein organisches Boranion und ein Kation, das mit dem Anion ein Salz bildet, umfasst. Als Kation ist ein Alkalimetallion, ein Oniumion, wie beispielsweise Ammonium, Sulfonium, Iodonium und Phosphonium, oder ein kationischer Sensibilisierungsfarbstoff zu nennen. Beispiele für das organische Borat (j) können eine organische Borammoniumverbindung einschliessen, wie sie in unserer parallelen US-Anmeldung 09/771 568 und den JP-A-217813/1996, 106242/1997, 188685/1997, 188686/1997 und 188710/1997 offenbart ist, eine organische Borsulfoniumverbindung und eine organische Boroxosulfoniumverbindung, wie sie in unserer parallelen US-Anmeldung 09/771 568 und der JP-A-175561/1994, 175564/1994 und 157623/1994 offenbart ist, eine organische Boriodoniumverbindung, wie sie in den JP-A-175553/1994 und 175554/1994 offenbart ist, eine organische Borphosphoniumverbindung, wie sie in unserer parallelen US-Anmeldung 09/771 568 und den JP-A-188710/1997 offenbart ist, und eine organische Bor-Übergangsmetall-Koordinationskomplexverbindung, wie in den JP-A-348011/1994, 128785/1995, 140589/1995, 292014/1995 und 306527/1995 offenbart. Ferner ist ein kationischer Farbstoff mit einem organischen Boranion als Gegenion zu nennen, wie in den JP-A-143044/1987 und 194619/1993 offenbart.

45

[0078] Als erfindungsgemäss verwendbarer Foto-Säuregenerator kann eine wahlweise Verbindung verwendet werden, solange dieses eine Verbindung ist, die durch Bestrahlung mit Licht oder Elektronenstrahlen zersetzt wird und in der Lage ist, eine Säure, wie beispielsweise eine starke Säure, einschliesslich Salzsäure, Schwefelsäure und dergleichen, oder eine Säure, einschliesslich einer Lewis-Säure zu erzeugen. Beispiele für den erfindungsgemäss verwendbaren Foto-Säuregenerator schliessen (k) eine aromatische Thiazoniumsalzverbindung, (l) eine o-Nitrobenzylesterverbindung, wie beispielsweise Pivalinsäure-o-nitrobenzylester und Benzolsulfonsäure-o-nitrobenzylester, (m) ein Sulfonsäureesterderivat, wie 9,10-Dimethoxyanthracen-2-sulfonsäure-4-nitrobenzylester, Pyrrogalloltrismethansulfonat, Naphthochinondiazid-4-sulfonsäureester und dergleichen, (n) ein Sulfonderivat, wie beispielsweise Dibenzylsulfon, 4-Chlorphenyl-4'-methoxyphenyldisulfon, (o) ein Phosphorsäureesterderivat und (p) eine Sulfonyldiazomethanverbindung, wie in US-PS 3 332 936 und den JP-A-83638/1990, 322707/1999 und 2000-1469 offenbart, ein.

60

[0079] Wenn die erfindungsgemässen lichtempfindliche Zusammensetzung mit Licht kurzer Wellenlänge von 450 nm oder weniger wechselwirken soll, kann in geeigneter Weise jeder der oben genannten Fotopolymerisationsinitiatoren und

65

Foto-Säuregeneratoren verwendet werden, und vorzugsweise wird unter diesen die aromatische Oniumsalzverbindung (b), die aktive Esterverbindung (g), die Metallocenverbindung (h), die Trihaloalkylsubstituierte Verbindung (i), das organische Borsalz (j), die aromatische Diazoniumsalzverbindung (k), das Sulfonsäureesterderivat (m) und die Sulfonyldiazomethanverbindung (p) verwendet.

5 [0080] Wenn die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung mit sichtbarem Licht von 450–750 nm wechselwirken soll, werden besonders bevorzugt die aromatische Oniumsalzverbindung (b), die Metallocenverbindung (h), die Trihaloalkyl-substituierte Verbindung (i), das organische Borsalz (j) und die aromatische Diazoniumsalzverbindung (k) verwendet.

[0081] Wenn die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung ferner mit: nahinfrarotem bis infrarotem 10 Licht von 750 nm oder länger wechselwirken soll, werden besonders bevorzugt die aromatische Oniumsalzverbindung (b), die Trihaloalkyl-substituierte Verbindung (i) und das organische Borsalz (j) verwendet.

[0082] Der oben genannte Fotopolymerisationsinitiator und Foto-Säuregenerator können einzeln oder in Kombination von wahlweise zwei oder mehr Verbindungen verwendet werden. Ferner können ein optionaler Fotopolymerisationsinitiator und ein optionaler Foto-Säuregenerator in Kombination miteinander verwendet werden. Insbesondere wenn die 15 Trihaloalkyl-substituierte Verbindung (i) und das organische Borsalz (j) in Kombination verwendet werden, wird die Empfindlichkeit deutlich verbessert, so dass dies eine bevorzugte Kombination ist. Die Menge des Fotopolymerisationsinitiators und des Foto-Säuregenerators, die in der lichtempfindlichen Zusammensetzung enthalten sind, liegt vorzugsweise im Bereich von insgesamt 1–100 Gew.-%, weiter bevorzugt im Bereich von insgesamt 1–40 Gew.-%, auf Basis der Menge des wasserlöslichen Polymers.

20 [0083] Als das andere bevorzugte Element, das die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung bildet, ist ein polymerisierbares Monomer mit einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe im Molekül zu nennen. Die polymerisierbare ungesättigte Gruppe bedeutet eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung, die polymerisierbar ist. Insbesondere wird vorzugsweise ein polyfunktionales polymerisierbares Monomer mit zwei oder mehr polymerisierbaren ungesättigten Gruppen im Molekül verwendet. Beispiele für ein solches polymerisierbares Monomer schliessen ein polyfunktionales Acrylmonomer, wie beispielsweise 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Trisacryloyloxyethylisocyanurat, Tripropylenglykoldiacrylat, Ethylenlykoglycerintriacylat, Glycerinepoxytriacylat, Trimethylolpropantriacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacrylat und dergleichen ein; sowie ein polyfunktionales Methacrylmonomer, das das entsprechende Methacrylat des oben genannten Acrylatmonomers ist; und ähnliche polyfunktionale Itaconsäureestermonomere, Crotonsäureestermonomere und Mal-einsäureestermonomere, die die entsprechenden Säureestermonomere der oben genannten Acrylatmonomere sind.

[0084] Als Beispiel für das andere polymerisierbare Monomer ist ein Styrollderivat zu nennen. Als Styrollderivat ist beispielsweise 1,4-Divinylbenzol, 1,4-Diisopropenylbenzol, 1,4-Bis(4-vinylbenzyloxy)benzol, 1,2,3-Tris(4-vinylbenzyloxy)benzol, 1,3,5-Tris(4-vinylbenzyloxy)benzol, 2,2-Bis[4-(4-vinylbenzyloxy)phenyl]propan, 1,1,2,2-Tetrakis[4-(4-vinylbenzyloxy)phenyl]ethan, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrakis[4-(4-vinylbenzyloxy)phenyl]-p-xylol, 1,2-Bis(4-vinylbenzylthio)ethan, 35 1,4-Bis(4-vinylbenzylthio)butan, Bis[2-(4-vinylbenzylthio)ethyl]ether, 2,5-Bis(4-vinylbenzylthio)-1,3,4-thiadiazol, 2,4,6-Tris(4-vinylbenzylthio)-1,3, 5-triazin, N,N-Bis(4-vinylbenzyl)-N-methylamin, N,N,N',N'-Tetrakis(4-vinylbenzyl)-1,2-diaminoethan, N,N,N',N'-Tetrakis(4-vinylbenzyl)p-phenylenediamin, Bis(4-vinylbenzyl)maleat und dergleichen zu nennen.

[0085] Zusätzlich zu dem oben genannten polymerisierbaren Monomer kann vorzugsweise ein polymerisierbares Oligomer mit Radikalpolymerisierbarkeit verwendet werden. Beispiele für ein solches Oligomer, in das eine Acryloylgruppe und/oder eine Methacryloylgruppe eingeführt ist/sind, können ein Polyester(meth)acrylat, ein Urethan(meth)acrylat, ein Epoxy(meth)acrylat und dergleichen einschliessen, die in gleicher Weise wie bei dem polymerisierbaren Monomer verwendet werden können.

[0086] Bezüglich des Verhältnisses des oben genannten polymerisierbaren Monomers und/oder polymerisierbaren Oligomers zu dem erfindungsgemäßen wasserlöslichen Polymer gibt es einen bevorzugten Bereich. Das heisst, das polymerisierbare Monomer und/oder polymerisierbare Oligomer wird vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 0,01–10 Gew.-Teilen, weiter bevorzugt 0,05–1 Gew.-Teilen, auf Basis von 1 Gew.-Teil des Polymers verwendet.

[0087] Nachfolgend wird die lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss der zweiten erfindungsgemäßen Ausführungsform erläutert. Diese lichtempfindliche Zusammensetzung umfasst ein kationisches Monomer mit zwei oder mehr polymerisierbaren ungesättigten Gruppen im Molekül (nachfolgend als kationisches Monomer bezeichnet), ein Polymer und mindestens eines aus einem Fotopolymerisationsinitiator und einem Foto-Säuregenerator.

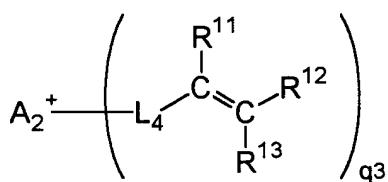
[0088] Das erfindungsgemäße kationische Monomer weist zwei oder mehr polymerisierbare ungesättigte Gruppen im Molekül auf, so dass die Effizienz der Vernetzung im belichteten Bereich verbessert wird, wodurch ein lichtempfindliches Material vom Negativtyp mit hoher Empfindlichkeit und besserer Bildfestigkeit hergestellt werden kann. Insbesondere wenn die Wasserentwicklung durchgeführt wird, wird die Wasserlöslichkeit im unbelichteten Bereich durch Inkorporierung der kationischen Gruppe extrem hoch, was im Hinblick auf die Bewirkung der raschen Wasserentwicklung vorteilhaft ist.

[0089] Das erfindungsgemäße kationische Monomer wird nachfolgend detailliert beschrieben. Das kationische Monomer weist mindestens eine kationische Gruppe auf. Vorzugsweise ist es eine Verbindung mit 1–4 kationischen Gruppen im Molekül. Die kationische Gruppe ist ausgewählt aus einer organischen Oniumgruppe, wie beispielsweise einer Ammoniumgruppe, einer Sulfoniumgruppe, einer Phosphoniumgruppe, einer Iodoniumgruppe, einer Oxoniumgruppe und dergleichen, und unter diesen ist eine quaternäre Ammoniumgruppe am meisten bevorzugt.

[0090] Die polymerisierbare ungesättigte Gruppe bedeutet erfindungsgemäss eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung, die polymerisierbar ist. Diese ethylenisch ungesättigte Doppelbindung ist an die oben genannte organische Oniumgruppe über eine Verbindungsgruppe gebunden. Das heisst, ein erfindungsgemäss bevorzugtes kationisches Monomer ist eine Verbindung, die 1–4 organische Oniumgruppen aufweist, und zwei oder mehr der ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen sind an die organischen Oniumgruppen über eine Verbindungsgruppe gebunden, die durch eine wahlweise Atomgruppe gebildet wird.

DE 102 50 626 A 1

[0091] Genauer sind bevorzugte spezifische Beispiele für das erfindungsgemäße kationische Monomer solche, die mindestens eine Struktureinheit der folgenden Formel aufweisen:



[0092] In der Formel ist A_2^+ eine organische Oniumgruppe, ausgewählt aus einer Ammoniumgruppe, einer Sulfoniumgruppe, einer Phosphoniumgruppe, einer Iodoniumgruppe und einer Oxoniumgruppe. R^{11} , R^{12} und R^{13} sind identisch oder voneinander verschieden und weisen jeweils die gleiche Bedeutung auf wie R^1 , R^2 und R^3 in der oben genannten Formel (I). Unter diesen Gruppen ist es bevorzugt, wenn R^{12} und R^{13} beide Wasserstoffatom sind und R^{11} ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe mit 4 oder weniger Kohlenstoffatomen (beispielsweise eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe und dergleichen) ist. L_4 ist eine polyvalente Verbindungsgruppe, die Atome oder eine Atomgruppe umfasst, ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, einem Kohlenstoffatom, einem Stickstoffatom, einem Sauerstoffatom und Schwefelatom, und insbesondere ist es die gleiche Gruppe wie L_1 in der oben genannten Formel (I).

[0093] In der Formel repräsentiert $q3$ eine ganze Zahl von 1–4. Wenn das erfindungsgemäße kationische Monomer nur eine Struktureinheit der obigen Formel im Molekül enthält, ist $q3$ eine ganze Zahl von 2–4, und wenn das erfindungsgemäße kationische Monomer zwei oder mehr Struktureinheiten der obigen Formel im Molekül enthält, sind die durch A_2^+ repräsentierten organischen Oniumgruppen über eine optionale polyvalente Verbindungsgruppe gebunden. Als Verbindungsgruppen sind diejenigen zu nennen, die in bezug auf L_1 oben erläutert wurden, und die Verbindungsgruppe und ein N-Atom, ein S-Atom oder ein P-Atom, die die organische Oniumgruppe aufbauen, können eine Ringstruktur bilden (beispielsweise einen Pyridiniumring, einen 2-Chinoliniumring, einen Morpholiniumring, einen Piperidiniumring, einen Pyrrolidiniumring, einen Tetrahydrothiopheniumring und dergleichen). Diese Ringstrukturen können durch mindestens einen Substituenten substituiert sein, ausgewählt aus einem Halogenatom, einer Carboxylgruppe, einer Sulfogruppe, einer Nitrogruppe, einer Cyanogruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Alkoxygruppe, einer Aryloxygruppe, einer Alkylthiogruppe, einer Arylthiogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Arylaminogruppe, einer Acylgruppe, einer Alkoxy carbonylgruppe, einer Aryloxycarbonylgruppe, einer Alkylsulfonylgruppe und einer Arylsulfonylgruppe.

[0094] Spezifische Beispiele für das erfindungsgemäße kationische Monomer mit zwei oder mehr polymerisierbaren Gruppen sind nachfolgend beschrieben, jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht hierauf beschränkt.

5

10

15

20

25

30

35

40

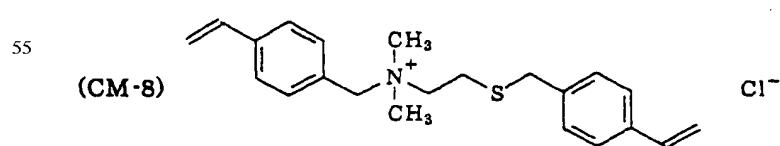
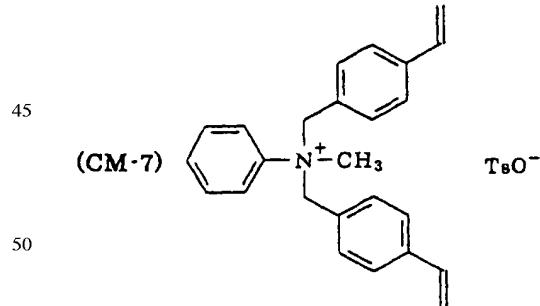
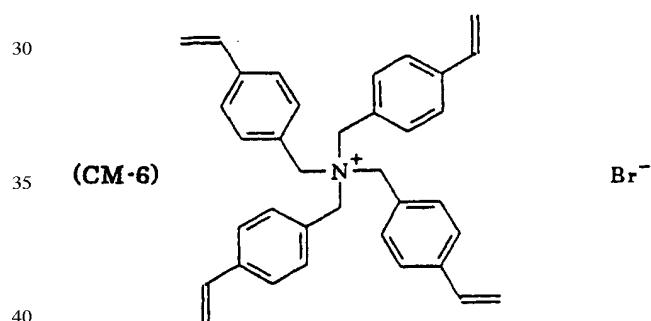
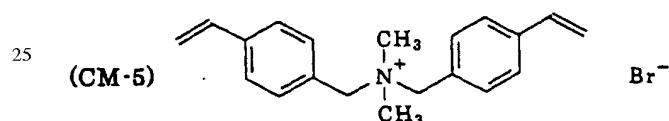
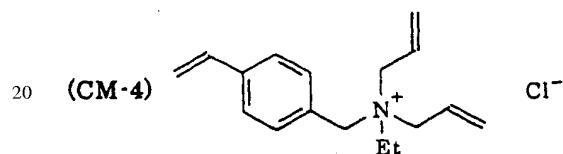
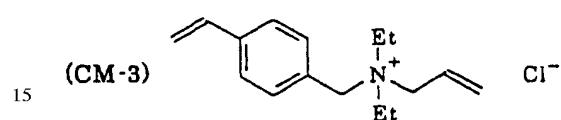
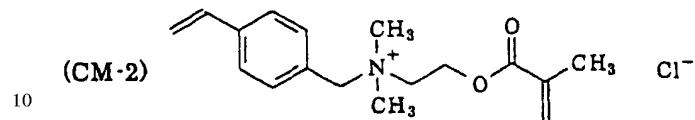
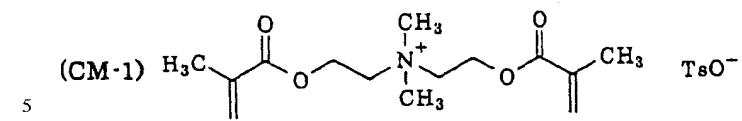
45

50

55

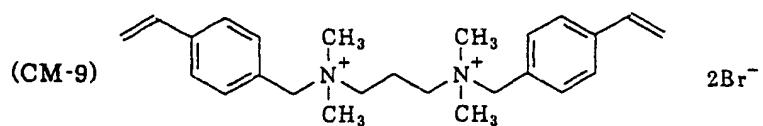
60

65

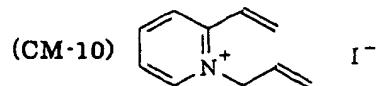


60

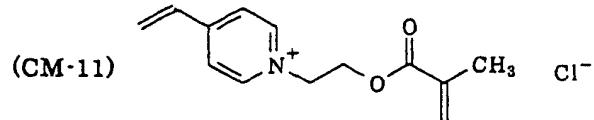
65



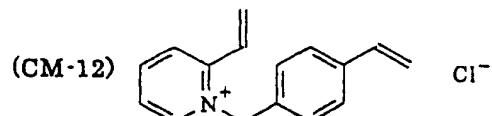
5



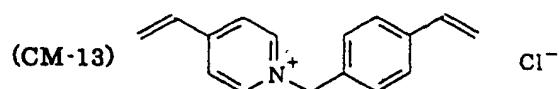
10



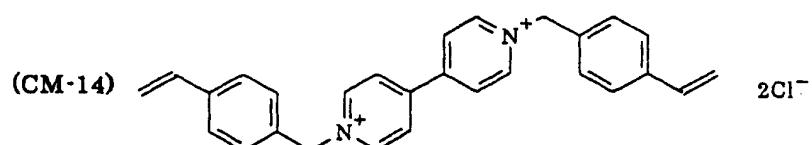
15



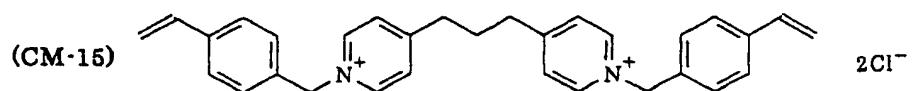
20



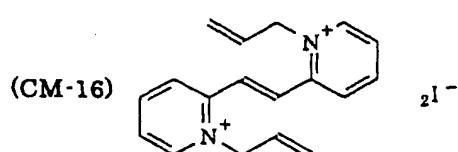
25



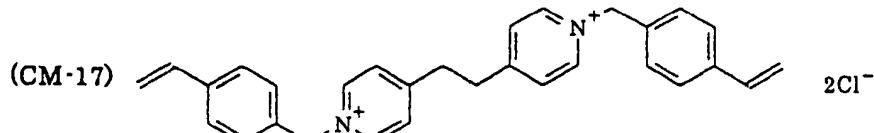
30



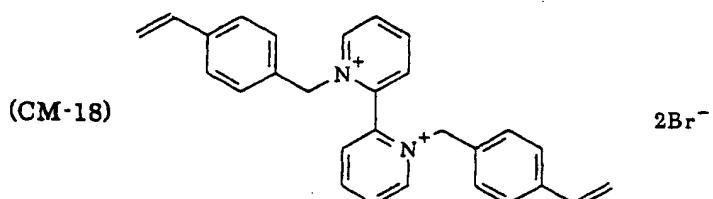
35



40



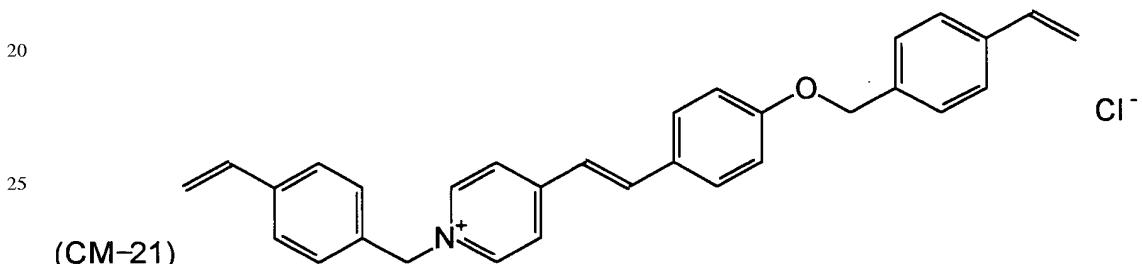
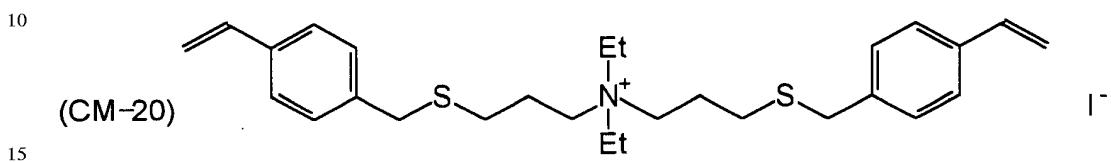
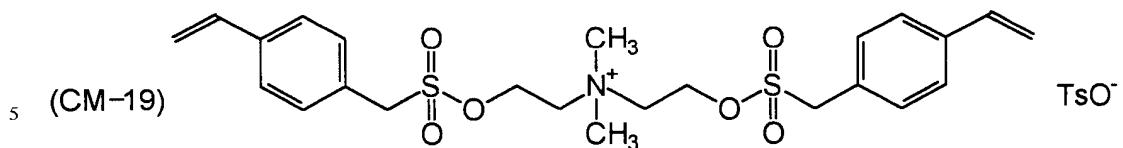
45



55

60

65



30 [0095] Als polymerisierbare ungesättigte Gruppe, die in das erfundungsgemäss kationische Monomer eingeführt wird, ist eine durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe und eine heterocyclische Gruppe (beispielsweise ein Pyridinring, ein Chinolinring und dergleichen), die durch eine Vinylgruppe substituiert ist, bevorzugt. Wenn diese polymerisierbare ungesättigte Gruppe eingeführt wird, wird die Zusammensetzung extrem empfindlich in Kombination mit verschiedenen Arten an Fotopolymerisationsinitiatoren und/oder Foto-Säuregeneratoren und wird schwerlich durch Sauerstoff beeinträchtigt.

35 [0096] Die Menge des erfundungsgemässen kationischen Monomers liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01–10 Gew.-Teilen, weiter bevorzugt im Bereich von 0,05–1 Gew.-Teilen, auf Basis von 1 Gew.-Teil des Polymers.

40 [0097] Das in Kombination mit dem erfundungsgemässen kationischen Monomer zu verwendende Polymer ist nicht sonderlich beschränkt, und es können verschiedene herkömmliche bekannte Polymere verwendet werden. Genauer kann ein Polymer verwendet werden, das wahlweise durch mindestens eines der Monomere, die in der ersten erfundungsgemässen Ausführungsform beispielhaft angegeben wurden, gebildet wird.

45 [0098] Beispiele für die anderen als die oben genannten Polymere können Polyvinylphenol, ein Phenolharz, Polyhydroxybenzal, Gelatine, Polyvinylalkohol, ein Celluloseharz, wie beispielsweise Carboxymethylcellulose, ein Polyimidharz und dergleichen einschliessen.

50 [0099] Das oben genannte Polymer ist vorzugsweise wasserlöslich. Daher ist es vorzugsweise ein wasserlösliches Polymer, in dem mindestens eines der wasserlöslichen Monomere verwendet wird, die in der ersten erfundungsgemässen Ausführungsform beispielhaft angegeben wurden, oder ein wasserlöslicher Binder, wie beispielsweise Gelatine, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose und dergleichen.

55 [0100] Unter den in Kombination mit dem erfundungsgemässen kationischen Monomer zu verwendenden Polymeren ist das wasserlösliche Polymer (A) oder (B), das in der ersten erfundungsgemässen Ausführungsform genannt wurde, besonders bevorzugt. Durch Verwendung des kationischen Monomers in Kombination mit dem erfundungsgemässen wasserlöslichen Polymer (A) oder (B) kann ein Reliefbild mit hoher Empfindlichkeit und hoher Druckbeständigkeit erhalten werden, und die Latentbildregression kann deutlich verhindert werden.

60 [0101] Das erfundungsgemäss verwendete Polymer kann eine einzelne Polymerart sein, die aus den oben genannten Polymeren ausgewählt ist, oder eine wahlweise Kombination von zwei oder mehreren.

[0102] Als Fotopolymerisationsinitiator oder Foto-Säuregenerator, der in Kombination mit dem kationischen Monomer und dem Polymer gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet wird, können die in der ersten Ausführungsform genannten Verbindungen einzeln oder in wahlweiser Kombination von zwei oder mehr verwendet werden.

[0103] Wenn die erfundungsgemäss lichtempfindliche Zusammensetzung, die durch das kationische Monomer und das Polymer gebildet wird, mit kurzwelligem Licht von 450 nm oder kürzer wechselwirken soll, kann als Fotopolymerisationsinitiator oder Foto-Säuregenerator vorzugsweise (b) eine aromatische Oniumsalzverbindung, (g) eine aktive Esterverbindung, (h) eine Metallocenverbindung, (i) eine Trihaloalkyl-substituierte Verbindung, (j) ein organisches Borat, (k) eine aromatische Diazoniumsalzverbindung, (m) ein Sulfonsäureesterderivat und (p) eine Sulfonyldiazomethanverbindung verwendet werden.

[0104] Wenn die oben genannte lichtempfindliche Zusammensetzung mit sichtbarem Licht von 450–750 nm wechselwirken soll, kann in besonders bevorzugter Weise als Fotopolymerisationsinitiator oder Foto-Säuregenerator (b) eine aromatische Oniumsalzverbindung, (h) eine Metallocenverbindung, (i) eine Trihaloalkyl-substituierte Verbindung, (j) ein organisches Borat und (k) eine aromatische Diazoniumsalzverbindung verwendet werden.

[0105] Wenn sie ferner mit Nahinfrarot- bis Infrarotlicht von 750 nm oder länger wechselwirken soll, kann als Fotopolymerisationsinitiator oder Foto-Säuregenerator (b) eine aromatische Oniumsalzverbindung, (i) eine Trihaloalkyl-substituierte Verbindung und (j) ein organisches Borat in besonders bevorzugter Weise verwendet werden.

[0106] Unter den oben genannten Fotopolymerisationsinitiatoren oder Foto-Säuregeneratoren ist es besonders bevorzugt, (i) eine Trihaloalkyl-substituierte Verbindung und (j) ein organisches Borat in Kombination miteinander zu verwenden, da die Empfindlichkeit besonders deutlich verbessert wird. Die Menge des Fotopolymerisationsinitiators und/oder Foto-Säuregenerators liegt vorzugsweise im Bereich von 1–100 Gew.-%, weiter bevorzugt 1–40 Gew.-%, auf Basis der Menge des Polymers. Unter den in der obigen ersten und zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung genannten lichtempfindlichen Zusammensetzungen ist eine lichtempfindliche Zusammensetzung, in der das wasserlösliche Polymer (B) verwendet wird, besonders bevorzugt, da die Festigkeit des Bildbereichs besonders exzellent ist. Wenn die das wasserlösliche Polymer (B) umfassende lichtempfindliche Zusammensetzung als Lithografiedruckplatte verwendet wird, ist sie besonders geeignet zur Montage auf einer Druckmaschine und Durchführung des Druckvorgangs ohne Entwicklungsbehandlung, und es kann eine Lithografiedruckplatte mit exzellenter Drucklebensdauer erhalten werden.

[0107] Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung enthält einen Sensibilisator, der eine Absorption im Wellenlängenbereich von sichtbarem Licht bis zu infrarotem Licht besitzt, und den oben genannten Fotoradikalpolymerisationsinitiator sensibilisiert, wodurch eine Wechselwirkung mit verschiedenen Arten an Lichtquellen von sichtbarem Licht bis infrarotem Licht erzielt wird. Als Sensibilisatoren können vorzugsweise verschiedene Arten an Sensibilisierungsfarbstoffen verwendet werden. Solche Sensibilisierungsfarbstoffe können beispielsweise Cyanin, Phthalocyanin, Merocyanin, Cummam, Porphyrin, eine Spiroverbindung, Ferrocen, Fluoren, Fulgid, Imidazol, Perylen, Phenazin, Phenothiazin, Polyen, eine Azoverbindung, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Polymethinacridin, Ketocumann, Chinacridon, Indigo, Styryl, eine Squaryliumverbindung, eine Pyriliumverbindung, eine Thiopyriliumverbindung usw. einschliessen, und darüber hinaus können Verbindungen, die in EP-B-0 568 993 und den US-PSen 4 508 811 und 5 227 227 offensichtlich sind, verwendet werden.

[0108] In den letzten Jahren wurde eine Belichtungsmaschine entwickelt, auf der eine Violettlaserdiode mit einer Oszillationswellenlänge von 400–430 nm montiert ist. Diese Belichtungsvorrichtung besitzt eine maximale Belichtungsenergiedosis von etwa einigen zehn $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ und das zu verwendende lichtempfindliche Material muss eine hohe Empfindlichkeit aufweisen. Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung ermöglicht unter Verwendung der oben genannten Sensibilisierungsfarbstoffe in Kombination miteinander die Wechselwirkung mit dieser Belichtungsvorrichtung. Für die Violettlaserdiode sind unter diesen Sensibilisierungsfarbstoffen die Pyriliumverbindung und/oder die Thiopyriliumverbindung bevorzugt.

[0109] Ferner kann die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung in extrem geeignete Weise für die Rasterbelichtung unter Verwendung von Laserlicht im nahinfraroten bis infraroten Bereich, d. h. im Wellenlängenbereich von 700 nm oder länger, weiter bevorzugt 750–1100 nm, verwendet werden. Bevorzugte Beispiele für Farbstoffe, die zu diesem Zweck verwendet werden können, können diejenigen einschliessen, die in US-PS 4 973 572 und den JP-A-230582/1998, 153859/1999, 2000-103179 und 2000-187322 genannt sind. Unter diesen können besonders bevorzugte Farbstoffe einen Cyaninfarbstoff, einen Polymethinfarbstoff, einen Squaryliumfarbstoff und eine Pyriliumverbindung einschliessen.

[0110] Bezuglich des Gehalts der oben genannten Sensibilisierungsfarbstoffe gibt es einen bevorzugten Bereich. Er wird vorzugsweise im Bereich von 1–300 mg/m² der aufgeschichteten lichtempfindlichen Zusammensetzung, weiter bevorzugt 5–200 mg/m² der aufgeschichteten lichtempfindlichen Zusammensetzung, zugegeben.

[0111] Zu der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung können für verschiedene Zwecke andere Komponenten als die oben genannten Komponenten zugegeben werden. Insbesondere können verschiedene Arten an Polymerisationsinhibitoren zur Verhinderung der thermischen Polymerisation oder thermischen Vernetzung von polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und zur Verbesserung der Lagerungsstabilität über einen langen Lagerungszeitraum zugegeben werden. Als Polymerisationsinhibitoren können in diesem Fall vorzugsweise verschiedene Arten an Verbindungen verwendet werden, die eine phenolische Hydroxygruppe aufweisen, wie beispielsweise Hydrochinon, Catechol, Naphthol oder Kresolverbindungen, oder eine Verbindung vom Chinontyp, besonders bevorzugt Hydrochinon. Die zugegebende Menge des Polymerisationsinhibitoren liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1–10 Gew.-Teilen auf Basis von 100 Gew.-Teilen des Polymers.

[0112] Als andere Elemente, die die lichtempfindliche Zusammensetzung bilden, können vorzugsweise Färbemittel verwendet werden. Das Färbemittel dient dem Zweck der Erhöhung der Erkennbarkeit des Bildbereichs mit blossem Auge. Als Färbemittel können verschiedene Arten an Farbstoffen und Pigmenten verwendet werden, einschliesslich Russ, Phthalocyaninfarbstoffe, Farbstoffe vom Triarylmethantyp, Farbstoffe vom Anthrachinontyp und Farbstoffe vom Azotyp. Die Menge des Färbemittels liegt vorzugsweise im Bereich von 0,005–0,5 Gew.-Teilen auf Basis von 1 Gew.-Teil des Polymers.

[0113] Als andere Elemente als die oben genannten, die die lichtempfindliche Zusammensetzung bilden, können zusätzliche Elemente für verschiedene Zwecke zugegeben werden. Beispielsweise können vorzugsweise zur Verhinderung der Blockierung der lichtempfindlichen Zusammensetzung oder zur Verbesserung der Scharfzeichnung des Bildes nach der Entwicklung anorganische feine Teilchen oder organische feine Teilchen zugegeben werden.

[0114] Eine lichtempfindliche Schicht kann ausgebildet werden durch Aufschichten einer lichtempfindlichen Bebeschichtungsflüssigkeit, die durch die oben genannten Elemente gebildet wird, auf einen Träger, und Trocknen. Als Bebeschichtungsverfahren können verschiedene allgemein bekannte Verfahren angewandt werden. Beispielsweise ist eine Stabbeschichtbeschichtung, eine Vorhangbeschichtung, eine Klingbeschichtung, eine Luftklingenbeschichtung, eine Walzenbeschichtung, eine Rotationsbeschichtung, eine Tauchbeschichtung und dergleichen zu nennen. Bezuglich der Dicke der lichtempfindlichen Schicht, wenn sie als Lithografiedruckplatte verwendet wird, ist diese vorzugsweise auf einem Träger in einer Trockendicke im Bereich von 0,5–10 μm ausgebildet, weiter bevorzugt im Bereich von 1–5 μm , da die Drucklebensdauer deutlich verbessert werden kann.

[0115] Als Träger, der mit der oben genannten lichtempfindlichen Bebeschichtungsflüssigkeit beschichtet wird, können

verschiedene allgemein bekannte Träger verwendet werden. Zu nennen sind beispielsweise Papier, Polyethylen-be-schichtetes Papier, eine Folie, eine Metallplatte und dergleichen. Bei Verwendung als Lithografiedruckplatte wird die Trägeroberfläche des nicht-belichteten Bereichs der Nichtbildbereich, so dass ein Träger mit einer hydrophilen Oberflä-
che verwendet wird. Als Träger für die Lithografiedruckplatte wird vorzugsweise eine Aluminiumplatte, die gekörnt und
5 anodisiert wurde, und eine Plastikfolie mit einer hydrophilen Oberfläche verwendet.

[0116] Eine Aluminiumplatte, die vorzugsweise als Träger für die erfundungsgemäße Lithografiedruckplatte verwen-det wird, ist diejenige, bei der die Körnungsbehandlung durch mechanisches Körnen, chemisches Körnen oder elektro-
10 chemisches Körnen durchgeführt wurde, und dann zum Zweck der Verbesserung der Haftfähigkeit mit der fotoempfind-lichen Schicht und zur Herstellung einer Wasserrückhalte-eigenschaft im Nichtbildbereich eine Anodisierungsbehand-
lung durchgeführt wurde. Falls erforderlich, kann die Oberfläche der Aluminiumplatte ferner verschiedenen Arten an Hydrophilisierungsbehandlungen unterworfen werden. Beispiele für solche Hydrophilisierungsbehandlungen sind eine Silicatbehandlung unter Verwendung einer wässrigen Natriumsilicat-lösung eines Alkalimetalls, eine Behandlung, in der Kaliumfluor-zirkonat verwendet wird, und eine Behandlung unter Verwendung von Polyvinylphosphonat und dergleichen. Insbesondere wenn der Druckvorgang ohne Bewirkung der Entwicklung durchgeführt wird, ist es besonders be-
15 vorzugt, eine Aluminiumplatte zu verwenden, die der Silicatbehandlung unterworfen wurde, wodurch die Entfernungseigenschaften und die Wasserrückhalte-eigenschaften im Nichtbildbereich verbessert werden.

[0117] Die so auf dem Träger ausgebildete lichtempfindliche Zusammensetzung mit der lichtempfindlichen Schicht wird nach Durchführung einer Direktkontaktbelichtung oder Laserrasterbelichtung durch Entfernung des unbelichteten Bereichs mit einer Entwicklungslösung der Musterbildung unterworfen. Der belichtete Bereich wird vernetzt, so dass
20 dessen Löslichkeit gegenüber einer Entwicklungslösung verringert wird, wodurch ein Bildbereich gebildet wird.

[0118] Es ist eine wichtige charakteristische Eigenschaft der erfundungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung, dass sie mit Wasser entwickelt werden kann. Die in der Wasserentwicklung verwendete Entwicklungsflüssigkeit unterscheidet sich von einer herkömmlicherweise verwendeten, stark alkalischen Entwicklungslösung (die üblicher-
25 weise einen pH von mehr als 10 aufweist), die eine grosse Menge eines alkalischen Mittels enthält, und enthält im we-sentlichen kein alkalisches Mittel. Folglich ist der pH-Wert der in der erfundungsgemäßen Wasserentwicklung verwen-deten Entwicklungslösung 10 oder weniger, vorzugsweise 9,5 oder weniger, weiter bevorzugt 9 oder weniger. Der untere Grenzwert des pH-Werts beträgt etwa 3. Die für die erfundungsgemäße Wasserentwicklung verwendete Entwicklungslösung umfasst 70 Gew.-% oder mehr Wasser, auf Basis der gesamten Entwicklungslösung, weiter bevorzugt 80 Gew.-% oder mehr. Als weitere Zusatzstoffe können verschiedene Arten an organischen Lösungsmitteln zugegeben werden, wie
30 beispielsweise Ethanol, Isopropanol, n-Butylcellosolve, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin, Benzylalkohol und dergleichen, und ein Tensid, wie beispielsweise ein anionisches, kationisches oder nicht-ionisches Tensid.

[0119] Wenn die erfundungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung auf eine Lithografiedruckplatte angewendet wird, ist es darüber hinaus eines der wichtigsten charakteristischen erfundungsgemäßen Merkmale, dass der Druckvor-gang durchgeführt werden kann, indem die Druckplatte auf einer Druckmaschine montiert wird, ohne dass die Entwick-
35 lungenbehandlung durchgeführt wird. In diesem Fall ist eine Ausführungsform, dass nach Belichten der Lithografiedruck-
platte diese unmittelbar auf einer Druckmaschine montiert wird, ohne dass die Entwicklungsbehandlung durchgeführt wird, und der Druckvorgang durchgeführt wird, und eine andere Ausführungsform ist, dass eine Lithografiedruckplatte in auf der Druckmaschine montiertem Zustand belichtet und unmittelbar danach der Druckvorgang durchgeführt wird. In
40 diesen Fällen wird die lichtempfindliche Schicht im unbelichteten Bereich, der nicht vernetzt ist, durch die Tinte oder die Befeuchtungslösung gequollen und auf ein Papier oder eine Tuchwalze übertragen, wodurch sie in einer anfänglichen Stufe des Druckvorgangs von dem Träger entfernt wird. Auf der Oberfläche des Trägers, die durch Entfernung der licht-
empfindlichen Schicht freigelegt wird, haftet keine Tinte an, so dass dieser Bereich zum Nichtbildbereich wird. Die licht-
empfindliche Schicht im belichteten Bereich wird vernetzt und gehärtet, so dass Tinte daran anhaftet, wodurch ein
45 Druckbild ausgebildet wird. Das heisst, wenn die erfundungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung als Lithogra-fiedruckplatte verwendet wird, ist es möglich, den Druckvorgang ohne spezifische Entwicklungsbehandlung oder andere Behandlung durchzuführen.

[0120] Als nächstes werden repräsentative Synthesebeispiele für das wasserlösliche Polymer und das kationische Mo-nomer der vorliegenden Erfindung aufgeführt, und die anderen beispielhaft angegebenen Verbindungen können ebenfalls
50 leicht nach dem gleichen Verfahren oder nach den oben genannten, herkömmlichen, bekannten Verfahren synthetisiert werden.

SYNTHESEBEISPIEL 1

55 Synthese des Polymers (CP-1)

[0121] 21,0 g Poly(4-vinylpyridin) (erhältlich von Aldrich Chemical Company, Inc., Gewichtsdurchschnitts-Moleku-largewicht: 60 000), 0,2 g 4-tert-Butylcatechol (erhältlich von Tokyo Kasei Co.) und 18,3 g 4-Chlormethylstyrol (erhält-
60 lich von Seimi Chemical Co., CMS-14, Handelsmarke) wurden in Methanol aufgelöst und die Mischung wurde dann un-
ter Rückfluss auf einem heißen Wasserbad für 8 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Methanol unter reduziertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde wiederholt mit Ethylacetat gewaschen, wodurch ein Fest-
stoff erhalten wurde. Dieser Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und getrocknet, wodurch 38,3 g eines weißen
Feststoffs erhalten wurden.

DE 102 50 626 A 1

SYNTHESEBEISPIEL 2

Synthese von Polymer (CP-2)

[0122] 21,0 g Poly(4-vinylpyridin) (erhältlich von Aldrich Chemical Company, Inc., Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht: 60 000), 0,2 g 4-tert-Butylcatechol (erhältlich von Tokyo Kasei Co.) und 15,3 g 4-Chlormethylstyrol (erhältlich von Seimi Chemical Co., CMS-14, Handelsmarke) wurden in Methanol aufgelöst und die Mischung wurde dann unter Rückfluss auf einem heißen Wasserbad für 8 Stunden gerührt. Dann wurden 27,9 g Methyl-p-tolulsulfonat (erhältlich von Tokyo Kasei Co.) zu der Mischung zugegeben und die resultierende Mischung wurde unter Rückfluss für 6 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Methanol unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand wurde wiederholt mit Ethylacetat gewaschen, wodurch ein Feststoff erhalten wurde. Dieser Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und getrocknet, wodurch 50,2 g eines milchig weißen Feststoffs erhalten wurden.

SYNTHESEBEISPIEL 3

Synthese von Polymer (CP-6)

[0123] In 70 g Isopropanol wurden 17,8 g N,N-Dimethylacrylamid (erhältlich von Tokyo Kasei Co.) und 12,6 g 4-Vinylpyridin (erhältlich von Tokyo Kasei Co.) aufgelöst und die Mischung wurde in einer Stickstoffatmosphäre unter Erwärmen auf einem heißen Wasserbad gerührt. Die Innentemperatur wurde auf 75°C gehalten und zu der Mischung wurden 0,3 g 2,2'-Azobisisobutyronitril (erhältlich von Tokyo Kasei Co.) zugegeben. Bei der gleichen Temperatur wurde für 7 Stunden eine Polymerisationsreaktion durchgeführt. Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion wurden 0,3 g N-Nitrosophenylhydroxylamin-Ammoniumsalz (erhältlich von Wako Junyaku Kogyo K. K., Q-1300, Handelsmarke), 20,2 g 4-Chlormethylstyrol (erhältlich von Seimi Chemical Co., CMS-14, Handelsmarke) und 50 g Methanol zu der Mischung hinzugegeben und die resultierende Mischung wurde unter Rückfluss auf einem heißen Wasserbad für 8 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung in Ethylacetat gegossen und das resultierende Polymer wiederholt mit Ethylacetat unter Erhalt eines Feststoffs gewaschen. Dieser Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet, wodurch 40,2 g eines blassgrünen Feststoffs erhalten wurden.

SYNTHESEBEISPIEL 4

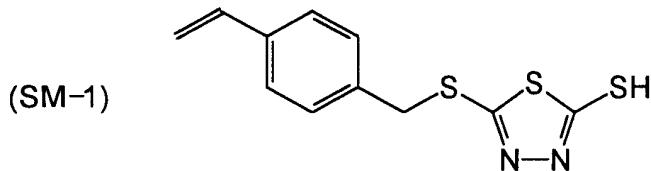
Synthese des kationischen Monomers (CM-14)

[0124] In 500 ml Ethanol wurden 15,6 g 4,4'-Bipyridin (erhältlich von Tokyo Kasei Co.), 0,4 g 4-tert-Butylcatechol (erhältlich von Tokyo Kasei Co.) und 33,6 g 4-Chlormethylstyrol (erhältlich von Seimi Chemical Co., CMS-14, Handelsmarke) aufgelöst, und dann wurde die Mischung unter Rückfluss auf einem heißen Wasserbad für 30 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die ausgefällten Kristalle durch Filtration abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet, wodurch 25,5 g eines gelblichen Feststoffs erhalten wurden.

SYNTHESEBEISPIEL 5

Synthese des Ausgangsmonomers (SM-1)

[0125] In 1,2 kg Methanol wurden 357,6 g (2,38 mol) 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol (erhältlich von Tokyo Kasei Co., Bismuthiol) und, unter Wasserkühlung und Rühren, 234,0 g (2,31 mol) Triethylamin (erhältlich von Nacalai Tesque Inc.) über 20 Minuten zu der Suspension zugegeben. Zu der resultierenden gelblich-orangen gleichförmigen Lösung wurden tropfenweise 305,2 g (2,00 mol) 4-Chlormethylstyrol (erhältlich von Seimi Chemical Co., CMS-14, Handelsmarke) innerhalb von 1 Stunde unter Wasserkühlung und Rühren hinzugegeben. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wurde die Mischung bei der gleichen Temperatur für 2 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die ausgefällten Kristalle durch Filtration abgetrennt und ausreichend und wiederholt mit Methanol gewaschen. Diese wurden getrocknet, wodurch 357,0 g (Ausbeute: 67%) eines Ausgangsmonomers (SM-1): 2-(4-Vinylbenzylthio)-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol der folgenden Formel erhalten wurden:

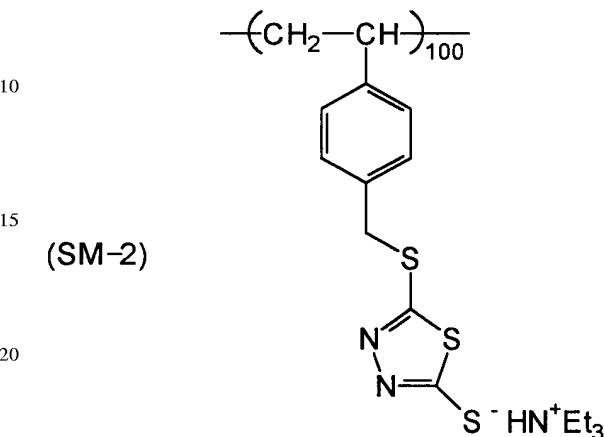


Synthese des intermediären Polymers (SM-2)

[0126] In einem gemischten Lösungsmittel, das 710,4 g Ethanol und 177,6 g deionisiertes Wasser umfasste, wurden 66,4 g (1,00 mol) des oben erhaltenen Ausgangsmonomers suspendiert, und 121,5 g (1,20 mol) Triethylamin (erhältlich von Nacalai Tesque Inc.) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 20 Minuten zu der Suspension zugegeben. Die resultierende gelbliche gleichförmige Lösung wurde auf einem heißen Wasserbad unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt, wodurch die Temperatur der Mischung auf 75°C reguliert wurde. Bei der gleichen Temperatur wurden

DE 102 50 626 A 1

2,0 g 2,2'-Azobisisobutyronitril (erhältlich von Wako Junyaku Kogyo K. K.) zur Initiierung der Polymerisation zu der Mischung hinzugegeben. Die Polymerisationsreaktion wurde für 8 Stunden durchgeführt, wodurch eine gelbliche gleichförmige Lösung erhalten wurde, die ein intermediäres Polymer (SM-2) der nachfolgenden Formel enthielt. In dieser Lösung wurden 2,0 g N-Nitrosophenylhydroxylamin-Ammoniumsalz (erhältlich von Wako Junyaku Kogyo K., Q-1300, Handelsmarke) als Polymerisationsinhibitor aufgelöst, und dieser wurde zur Synthese des Polymers (SP-9) in der nächsten Reaktion verwendet.



Synthese von Polymer (SP-9)

[0127] Die gesamte Menge der Lösung, die das intermediäre Polymer (SM-2) enthielt, wie oben erhalten, wurde auf einem heißen Wasserbad zur Einstellung der Temperatur der Mischung auf 50°C gerührt. Bei der gleichen Temperatur wurden 73,3 g (0,60 mol) Propansulfon (erhältlich von Tokyo Kasei Co.) zu der Mischung zugegeben und die resultierende Mischung wurde für 3 Stunden umgesetzt. Dann wurden 73,3 g (0,48 mol) 4-Chlormethylstyrol (erhältlich von Seimi Chemical Co., CMS-14, Handelsmarke) zu der Mischung zugegeben, und die Mischung wurde für 3 Stunden umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung in 1,0 kg Diisopropylether gegossen, wodurch Niederschläge eines blassgelben Polymers gebildet wurden. Der Überstand wurde durch Dekantieren entfernt. Das resultierende Polymer wurde in 1,0 kg Methanol aufgelöst und zur Durchführung der Wiederauffällung in 1,0 kg Diisopropylether gegossen. Das zurückbleibende Polymer wurde ausreichend mit Aceton gewaschen und dann wurden 2,0 g N-Nitrosophenylhydroxylamin-Ammoniumsalz (erhältlich von Wako Junyaku Kogyo K. K., Q-1300, Handelsmarke) zu der Mischung als Polymerisationsinhibitor zugegeben. Die Mischung wurde in Methanol aufgelöst, so dass die Gesamtmenge 1,5 kg betrug, wodurch eine Methanollösung des Zielpolymers (SP-9) erhalten wurde. Die Messung des Feststoffgehalts der Lösung ergab 29%, wodurch herausgefunden wurde, dass die Ausbeutemenge des Polymers 435 g und die Polymerausbeute 97% betrug. Durch Bestimmung des Molekulargewichts des resultierenden Polymers (SP-9) mittels Gelpermeationschromatografie wurde herausgefunden, dass das Polymer ein Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht von 65.000 (mit Polystyrol als Standard) aufwies.

SYNTHESEBEISPIEL 6

Synthese von Polymer (SP-12)

[0128] In einem gemischten Lösungsmittel, das 250,0 g Ethanol und 50,0 g deionisiertes Wasser umfasste, wurden 20,9 g (78,4 mmol) des Ausgangsmonomers (SM-1), erhalten in Synthesebeispiel 5, 50,0 g (203,0 mmol) Sulfopropylmethacrylat-Kaliumsalz (erhältlich von Tokyo Kasei Co.) und 20,0 g n-Butylmethacrylat (erhältlich von Tokyo Kasei Co.) suspendiert, und 9,5 g (94,1 mmol) Triethylamin (erhältlich von Nacalai Tesque Inc.) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren zu der Suspension hinzugegeben. Die resultierende gelbliche gleichförmige Lösung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf einem heißen Wasserbad gerührt, wodurch die Temperatur der Mischung auf 75°C eingestellt wurde. Bei der gleichen Temperatur wurden 1,0 g 2,2'-Azobisisobutyronitril (erhältlich von Wako Junyaku Kogyo K. K.) hinzugegeben, wodurch die Polymerisationsreaktion für 8 Stunden durchgeführt wurde. Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion wurden 2,0 g N-Nitrosophenylhydroxylamin-Ammoniumsalz (erhältlich von Wako Junyaku K. K., Q-1300, Handelsmarke) in der Lösung aufgelöst, und die Temperatur der Mischung wurde auf 50°C eingeregelt. Bei der gleichen Temperatur wurden 14,4 g (94,1 mmol) 4-Chlormethylstyrol (erhältlich von Seimi Chemical Co., CMS-14, Handelsmarke) zu der Mischung hinzugegeben, und die Mischung wurde für 3 Stunden umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung in 1,0 kg Diisopropylether gegossen, wodurch ein blassgelbes Polymer ausgefällt wurde. Der Überstand wurde durch Dekantieren entfernt. Das resultierende Polymer wurde in 1,0 kg Methanol aufgelöst und zur Wiederauffällung in 1,0 kg Diisopropylether gegossen. Das zurückbleibende Polymer wurde ausreichend mit Aceton gewaschen und dann wurden 1,0 g N-Nitrosophenylhydroxylamin-Ammoniumsalz (erhältlich von Wako Junyaku Kogyo K. K., Q-1300, Handelsmarke) als Polymerisationsinhibitor zu der Mischung hinzugegeben. Die Mischung wurde in Methanol aufgelöst, so dass die Gesamtmenge 300 g betrug, wodurch eine Methanollösung des Zielpolymers (SP-12) erhalten wurde. Die Bestimmung des Feststoffgehalts der Lösung ergab 31%, wodurch herausgefunden wurde, dass die Ausbeutemenge des Polymers 93 g und die Polymerausbeute 93% betrug. Durch Bestimmung des

DE 102 50 626 A 1

Molekulargewichts des resultierenden Polymers (SP-12) mittels Gelpermeationschromatografie wurde herausgefunden, dass das Polymer ein Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht von 80 000 (mit Polystyrol als Standard) aufwies.

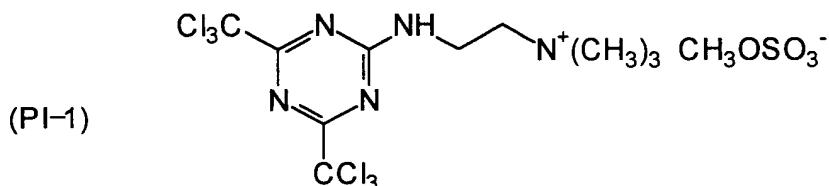
BEISPIELE

[0129] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele erläutert, jedoch ist der Umfang der vorliegenden Erfindung selbstverständlich nicht durch diese Beispiele beschränkt.

BEISPIEL 1

[0130] Es wurde eine Beschichtungslösung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt. Dann wurde die Beschichtungslösung auf eine Polyethylenterephthalatfolie mit einer Dicke von 0,10 mm, die eine Gelatine-Unterbeschichtungsschicht aufwies, so aufgeschichtet, dass die Trockendicke 2,0 μm betrug, und getrocknet, wodurch eine Probe erhalten wurde.

Beschichtungslösung:	
wasserlösliches Polymer A (CP-1)	3,0 Gew.-Teile
Fotopolymerisationsinitiator (PI-1)	1,0 Gew.-Teile
Basischblau 7	0,1 Gew.-Teile
Methanol	50,0 Gew.-Teile



[0131] Die resultierende Probe wurde einer 30-sekündigen Kontaktbelichtung durch einen Negativfilm unter Verwendung einer Quecksilber-Hochdrucklampe unter Regulierung der Lichtdosis auf 20 mW/cm² unterworfen. Nach der Belichtung wurde unter Verwendung von Leitungswasser, dessen Temperatur auf 25°C eingestellt war, eine 20-sekündige Entwicklung durchgeführt, unbelichtete Bereiche wurden herausgelöst und im belichteten Bereich wurde ein klares Bildmuster erhalten.

BEISPIEL 2

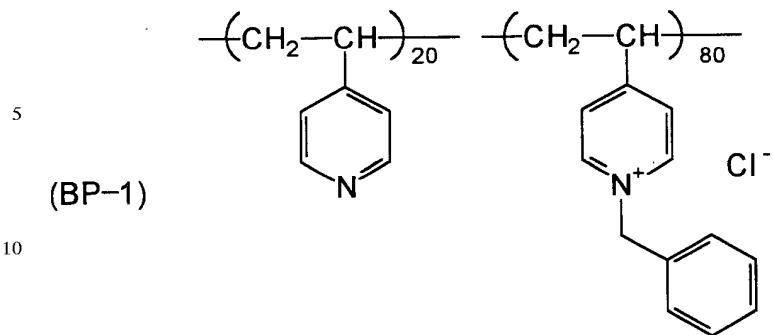
[0132] In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurde eine Probe hergestellt, mit dem Unterschied, dass zusätzlich 3,0 Gew.-Teile Pentaerythritoltriacrylat als polymerisierbares Monomer mit einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe verwendet wurden. Diese Probe wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 belichtet und entwickelt, ausser dass die Belichtungszeit auf 10 Sekunden verändert wurde. Als Ergebnis wurden die unbelichteten Bereiche herausgelöst und im belichteten Bereich wurde ein klares Bildmuster erhalten.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

[0133] In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurde eine Probe hergestellt, mit dem Unterschied, dass der Fotopolymerisationsinitiator (PI-1) aus der lichtempfindlichen Zusammensetzung aus Beispiel 1 entfernt wurde. Diese Probe wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 belichtet und entwickelt. Als Ergebnis wurden ganze Bereiche herausgelöst und es wurde kein Bildmuster erhalten.

VERGLEICHSBEISPIEL 2

[0134] In der gleichen Weise wie in Beispiel 2 wurde eine Probe hergestellt, ausser dass das wasserlösliche Polymer (A) (CP-1), das in Beispiel 2 verwendet wurde, durch das nachfolgende Polymer (BP-1) ersetzt wurde. Diese Probe wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 belichtet und entwickelt. Als Ergebnis wurden ganze Bereiche herausgelöst und es wurde kein Bildmuster erhalten.

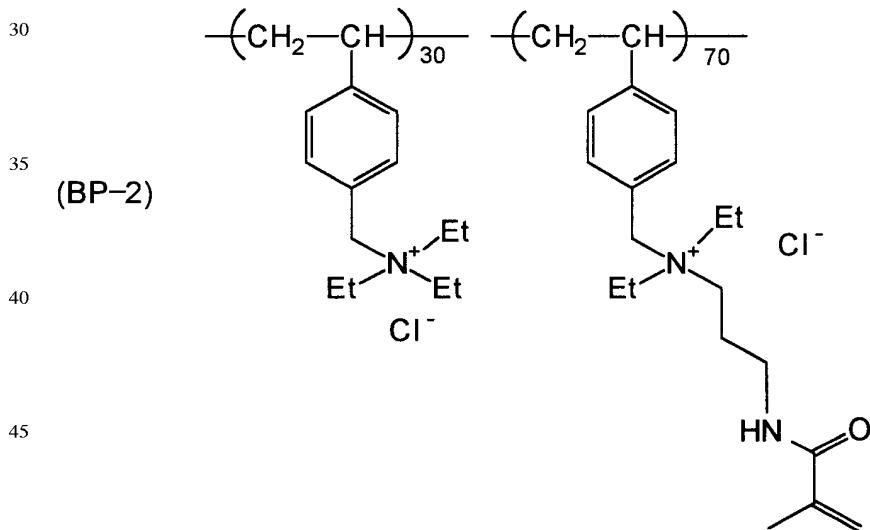


BEISPIEL 3

[0135] In der gleichen Weise wie in Beispiel 2 wurde eine Probe hergestellt, ausser dass das wasserlösliche Polymer (A) (CP-1), das in Beispiel 2 verwendet wurde, durch das Polymer (CP-12) ersetzt wurde. Diese Probe wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 belichtet und entwickelt. Als Ergebnis wurden unbelichtete Bereiche herausgelöst und im belichteten Bereich wurde ein klares Bildmuster erhalten.

VERGLEICHSBEISPIEL 3

25 [0136] In der gleichen Weise wie in Beispiel 3 wurde eine Probe hergestellt, ausser dass das wasserlösliche Polymer (A) (CP-12), das in Beispiel 3 verwendet wurde, durch das nachfolgende Polymer (BP-2) ersetzt wurde. Diese Probe wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 3 belichtet und entwickelt. Als Ergebnis wurden ganze Bereiche herausgelöst und es wurde kein Bildmuster erhalten.



BEISPIEL 4

[0137] Es wurde eine Beschichtungslösung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt. Dann wurde die Beschichtungslösung auf eine Polyethylenterephthalatfolie mit einer Dicke von 0,10 mm, die eine Gelatine-Unterbeschichtungsschicht aufwies, so aufgeschichtet, dass die Trockendicke 2,0 μm betrug, und getrocknet, wodurch eine Probe erhalten wurde.

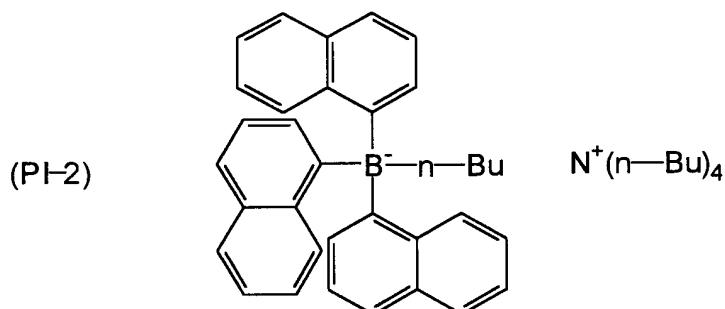
Beschichtungslösung:

60	Methanolösung (Feststoffgehalt: 29 Gew.-%) von wasserlöslichem Polymer (B) (SP-9)	10,3 Gew.-Teile
----	---	-----------------

Fotopolymerisationsinitiator (PI-1)	0,5 Gew.-Teile
Fotopolymerisationsinitiator (PI-2)	0,7 Gew.-Teile
Basischblau 7	0,1 Gew.-Teile
Methanol	48,4 Gew.-Teile

5

10



15

20

[0138] Die resultierende Probe wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 belichtet und entwickelt. Als Ergebnis wurden unbelichtete Bereiche herausgelöst und im belichteten Bereich wurde ein klares Bildmuster erhalten.

25

BEISPIEL 5

[0139] In der gleichen Weise wie in Beispiel 4 wurde eine lichtempfindliche Zusammensetzung hergestellt, mit dem Unterschied, dass zusätzlich 1,0 Gew.-Teile Pentaerythritoltriacylat als polymerisierbares Monomer mit einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe zugegeben wurde. Die resultierende Probe wurde einer 10-sekündigen Kontaktbelichtung durch einen Negativfilm unter Verwendung einer Quecksilber-Hochdrucklampe unter Einstellung der Lichtdosis auf 20 mW/cm² unterworfen. Nach der Belichtung wurden durch Durchführung einer 15-sekündigen Entwicklung unter Verwendung einer Entwicklungslösung mit der unten genannten Zusammensetzung, deren Temperatur auf 15°C eingestellt war, unbelichtete Bereiche herausgelöst und im belichteten Bereich wurde ein klares Bildmuster erhalten.

30

35

Entwicklungslösung:

Isopropylalkohol	50 Gew.-Teile
Leitungswasser	950 Gew.-Teile

40

VERGLEICHSBEISPIEL 4

45

[0140] In der gleichen Weise wie in Beispiel 4 wurde eine Probe hergestellt, ausser dass die Fotopolymerisationsinitiatoren (PI-1) und (PI-2) aus der lichtempfindlichen Zusammensetzung gemäss Beispiel 4 entfernt wurden. Diese Probe wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 belichtet und entwickelt. Als Ergebnis wurden ganze Bereiche herausgelöst und es wurde kein Bildmuster erzielt.

50

BEISPIEL 6

[0141] Es wurde eine Beschichtungslösung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt. Dann wurde die Beschichtungslösung auf eine Aluminiumplatte aufgeschichtet, die einer Sandschleifbehandlung und einer Anodisierungsbehandlung unterzogen wurde und eine Dicke von 0,24 mm aufwies, so dass die Trockendicke 2,0 µm betrug, und für 5 Minuten bei 75°C getrocknet, wodurch eine Probe erhalten wurde.

55

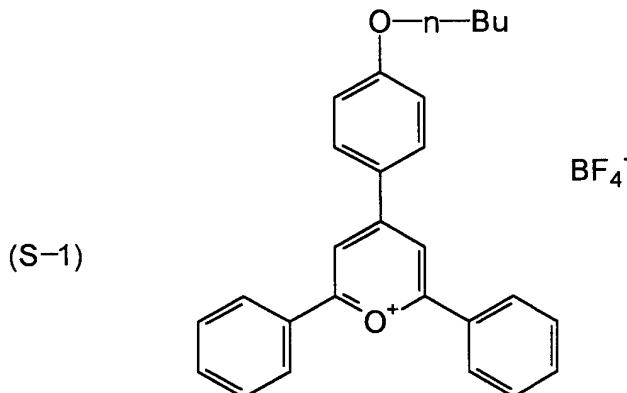
Beschichtungslösung:

wasserlösliches Polymer (A) (CP-2)	12,0 Gew.-Teile
Fotopolymerisationsinitiator (PI-1)	1,0 Gew.-Teile
Fotopolymerisationsinitiator (PI-2)	1,0 Gew.-Teile

60

65

5	polymerisierbares Monomer (Pentaerythritoltriacrylat)	3,0 Gew.-Teile
10	Sensibilisator (S-1)	0,5 Gew.-Teile
	Basischblau 7	0,1 Gew.-Teile
	Methanol	50,0 Gew.-Teile
15	1,4-Dioxan	40,0 Gew.-Teile



30 [0142] Die wie oben angegeben hergestellte Lithografiedruckplatte wurde einem Belichtungstest unter Verwendung einer Plattensetzmaschine, in der eine Violettlaserdiode montiert war (hergestellt von Escher Grad Co., Plattensetzmaschine Cobalt 8CTP, Oszillationswellenlänge 410 nm, Ausgangsleistung 30 mW) unterworfen. Nach der Belichtung wurde die Entwicklung unter Verwendung von Leitungswasser, dessen Temperatur auf 25°C eingestellt war, für 20 Sekunden durchgeführt. Als Ergebnis wurden unbelichtete Bereiche herausgelöst und im belichteten Bereich wurde ein klares Bildmuster erhalten. Ferner wurde unter Verwendung einer herkömmlichen Offset-Druckmaschine und herkömmlicher Tinte und Benetzungslösung die Leistung als Druckplatte bewertet. Als Ergebnis wurden klar bedruckte Materialien bis zu 100 000 Blatt erhalten.

BEISPIEL 7

40 [0143] Es wurde eine Beschichtungslösung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt. Dann wurde die Beschichtungslösung auf eine Aluminiumplatte aufgeschichtet, die einer Sandschleifbehandlung und einer Anodisierungsbehandlung unterzogen wurde und eine Dicke von 0,24 mm aufwies, so dass die Trockendicke 2,0 µm betrug, und für 5 Minuten bei 75°C getrocknet, wodurch eine Probe erhalten wurde.

45

50

55

60

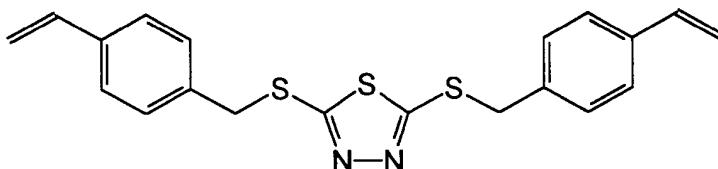
65

Beschichtungslösung:

Methanolösung (Feststoffgehalt 31 Gew.-%) des wasserlöslichen Polymers (B) (SP-12)	41,9 Gew.-Teile	5
Fotopolymerisationsinitiator (PI-1)	1,0 Gew.-Teile	
Fotopolymerisationsinitiator (PI-2)	1,5 Gew.-Teile	10
polymerisierbares Monomer (T-1)	3,0 Gew.-Teile	
Sensibilisator (S-1)	0,5 Gew.-Teile	
Basischblau 7	0,1 Gew.-Teile	15
Methanol	20,0 Gew.-Teile	
1,4-Dioxan	40,0 Gew.-Teile	

20

(T-1)



25

[0144] Die wie oben angegeben hergestellte Lithografiedruckplatte wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 6 der Belichtung und Entwicklung unterworfen. Als Ergebnis wurden unbelichtete Bereiche herausgelöst und im belichteten Bereich wurde ein klares Bildmuster erhalten. Ferner wurde unter Verwendung einer herkömmlichen Offset-Druckmaschine und herkömmlicher Tinte und Benetzungslösung die Leistung als Druckplatte bestimmt. Als Ergebnis wurden klar bedruckte Materialien bis zu 150 000 Blatt erhalten. Wie aus den Ergebnissen der obigen Beispiele 6 und 7 klar ersichtlich ist, kann mit den erfundungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung gefunden werden, das ein scharfes Reliefbild mit hoher Druckbeständigkeit erhalten werden kann, das gegenüber der Rasterbelichtung unter Verwendung einer Violettlaserdiode ohne Durchführung einer Wärmebehandlung nach der Belichtung extrem empfindlich ist.

BEISPIEL 8

30

[0145] Es wurde eine Beschichtungslösung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt. Dann wurde die Beschichtungslösung auf eine Aluminiumplatte aufgeschichtet, die einer Sandschleifbehandlung und einer Anodisierungsbehandlung unterzogen wurde und eine Dicke von 0,24 mm aufwies, so dass die Trockendicke 2,0 µm betrug, und für 10 Minuten bei 80°C getrocknet, wodurch eine Probe erhalten wurde.

40

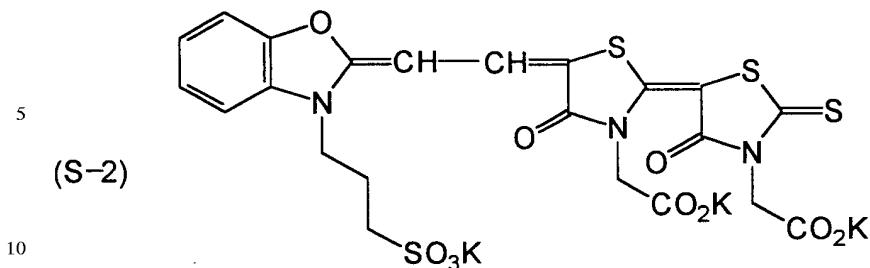
45

Beschichtungslösung:

wasserlösliches Polymer (A) (CP-12)	12,0 Gew.-Teile	
Fotopolymerisationsinitiator (PI-1)	1,0 Gew.-Teile	50
kationisches Monomer (CM-14)	3,0 Gew.-Teile	
Sensibilisator (S-2)	0,5 Gew.-Teile	
Methanol	20,0 Gew.-Teile	55
Wasser	80,0 Gew.-Teile	

60

65

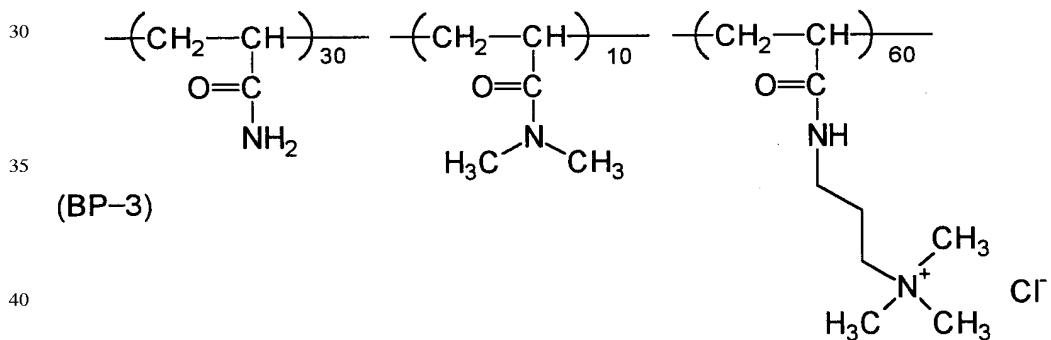


15 [0146] Die resultierende Probe wurde wie unten angegeben der Belichtung unterworfen. Das heisst, unter Verwendung einer Kontaktbelichtungsmaschine (Hishira Copy Printing Machine, Handelsmarke, hergestellt von Mitsubishi Paper Mills Co., Ltd.) mit einer Wolframlampe als Lichtquelle, unter Zwischenschaltung eines 580 nm-Interferenzfilters, Einstellung der Lichtdosis, die durch den Interferenzfilter transmittiert wurde, auf 5 mW/cm² und durch einen Kontrollkeil (erhältlich von Fuji Photo Film Co., Ltd.) mit Keilstufen mit einer Dichtedifferenz von jeweils 0,15, wurde die Belichtung für 30 Sekunden durchgeführt. Nach der Belichtung wurde die Entwicklung unter Verwendung von Leitungswasser, dessen Temperatur auf 25°C eingestellt war, für 20 Sekunden durchgeführt. In dem Reliefmuster der Keilstufen, die nach der Entwicklung auf der Aluminiumplatte ausgebildet wurden, wurde die maximale Stufenzahl, die als Bild zurückblieb, als Empfindlichkeit erhalten. Als Ergebnis betrug die Stufenzahl 9 Stufen. Eine höhere Stufenzahl bedeutet eine höhere Empfindlichkeit.

20

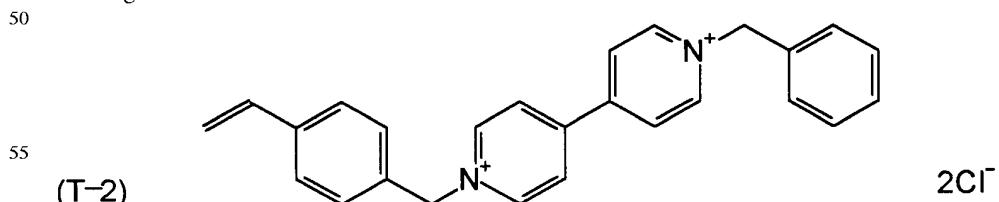
BEISPIEL 9

25 [0147] In der gleichen Weise wie in Beispiel 8 wurde eine Probe hergestellt, ausser dass das Polymer aus Beispiel 8 durch das Polymer (BP-3) mit der folgenden chemischen Struktur ausgetauscht wurde. Die Probe wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 der Belichtung und Entwicklung unterworfen und als Ergebnis wurde eine Stufenzahl von 7 Stufen erhalten.



VERGLEICHSBEISPIEL 5

45 [0148] In der gleichen Weise wie in Beispiel 8 wurde eine Probe hergestellt, ausser dass das Polymer aus Beispiel 8 durch (BP-3) und das kationische Monomer (CM-14) durch (T-2) mit der folgenden chemischen Struktur ersetzt wurden. Diese Probe wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 belichtet und entwickelt. Als Ergebnis wurden ganze Bereiche herausgelöst und es wurde kein Bildmuster erzielt.



60 [0149] Wie aus den Ergebnissen der obigen Beispiele 8 und 9 und Vergleichsbeispiel 5 klar ersichtlich ist, kann mit den erfundungsgemässen lichtempfindlichen Materialien, die ein Polymer und ein kationisches Monomer, sowie einen Fotopolymerisationsinitiator und ferner einen Sensibilisator enthalten, festgestellt werden, dass ein scharfes Reliefbild erhalten werden kann, das extrem empfindlich gegenüber sichtbarem Licht ist, ohne dass nach der Belichtung eine Wärmebehandlung durchgeführt wird. Insbesondere wenn das erfundungsgemäss wasserlösliche Polymer (A) als Polymer verwendet wurde, konnte ein lichtempfindliches Material mit einer noch höheren Empfindlichkeit erhalten werden.

65

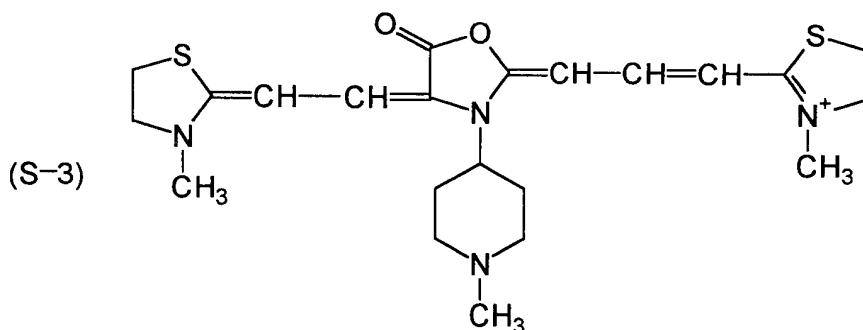
BEISPIELE 10 BIS 14

[0150] Es wurde eine Beschichtungslösung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit der folgenden Zusammensetzung:

DE 102 50 626 A 1

setzung hergestellt. Dann wurde die Beschichtungslösung auf eine Aluminiumplatte aufgeschichtet, die einer Sandschleifbehandlung und einer Anodisierungsbehandlung unterzogen wurde und eine Dicke von 0,24 mm aufwies, so dass die Trockendicke 2,0 µm betrug, und für 10 Minuten bei 80°C getrocknet, wodurch eine Probe erhalten wurde.

Beschichtungslösung:	
wasserlösliches Polymer (B) (in Tabelle 1 gezeigt)	12,0 Gew.-Teile
Fotopolymerisationsinitiator (PI-1)	1,0 Gew.-Teile
Fotopolymerisationsinitiator (PI-2)	1,5 Gew.-Teile
polymerisierbares Monomer (T-1)	3,0 Gew.-Teile
Sensibilisator (S-3)	0,5 Gew.-Teile
Basischblau 7	0,1 Gew.-Teile
Methanol	60,0 Gew.-Teile
1,4-Dioxan	40,0 Gew.-Teile



[0151] Die resultierenden Proben wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 der Belichtung unterworfen, und die Entwicklung wurde unter Verwendung einer Entwicklungslösung mit der nachfolgenden Zusammensetzung, deren Temperatur auf 15°C eingestellt war, für 15 Sekunden durchgeführt. In dem Reliefmuster der Keilstufen, die auf der Aluminiumplatte nach der Entwicklung ausgebildet wurden, wurde die maximale Stufenzahl, die als Bild zurückblieb, als Empfindlichkeit erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

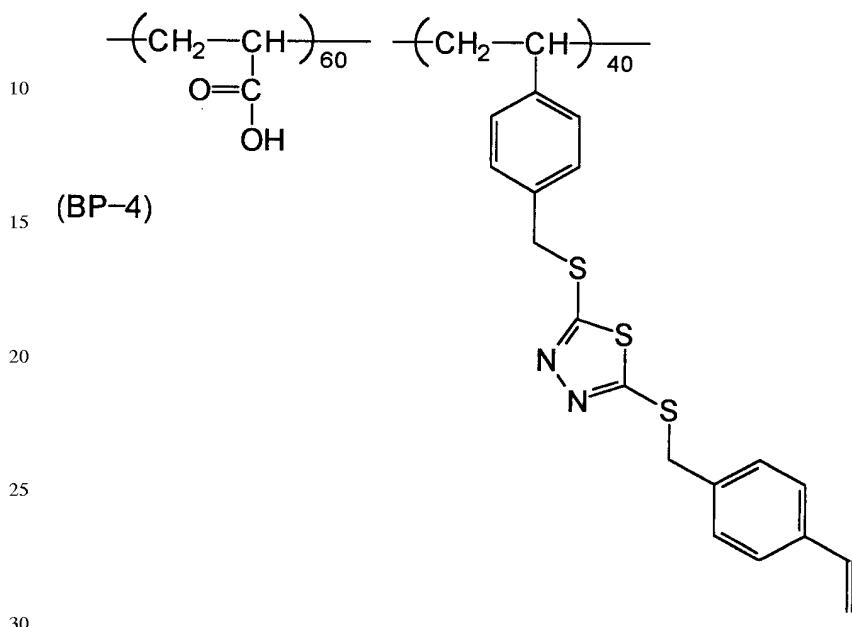
Entwicklungslösung:	
n-Butylcellosolve	30 Gew.-Teile
Leitungswasser	970 Gew.-Teile

TABELLE 1

	Wasserlösliches Polymer (B)	Empfindlichkeit (Stufenzahl der Keilstufen)
Beispiel 10	SP-3	8
Beispiel 11	SP-5	7
Beispiel 12	SP-9	10
Beispiel 13	SP-12	9
Beispiel 14	SP-18	8

[0152] Anhand der obigen Ergebnisse kann festgestellt werden, dass mit den erfundungsgemäßen lichtempfindlichen Materialien, die ein wasserlösliches Polymer (B) und einen Fotopolymerisationsinitiator sowie ein polymerisierbares Monomer mit einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und ferner einen Sensibilisator enthalten, ein scharfes Reliefbild erhalten werden kann, das gegenüber sichtbarem Licht extrem empfindlich ist, ohne dass eine Wärmebehandlung nach der Belichtung durchgeführt wird.

[0153] In der gleichen Weise wie in den Beispielen 10 bis 14 wurde eine Probe hergestellt, ausser dass das wasserlösliche Polymer (B) aus den Beispielen 10 bis 14 durch das unten genannte Polymer ersetzt wurde. Diese Probe wurde in der gleichen Weise wie in den Beispielen 10 bis 14 belichtet und entwickelt. Als Ergebnis wurden ganze Bereiche herausgelöst und es wurde kein Reliefbild erhalten.



BEISPIELE 15 BIS 19

[0154] Es wurde eine Beschichtungslösung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt. Dann wurde die Beschichtungslösung auf eine Aluminiumplatte aufgeschichtet, die einer Sandschleifbehandlung und einer Anodisierungsbehandlung unterzogen wurde und eine Dicke von 0,24 mm aufwies, so dass die Trockendicke 2,0 µm betrug, und für 5 Minuten bei 75°C getrocknet, wodurch eine Probe erhalten wurde.

40

45

50

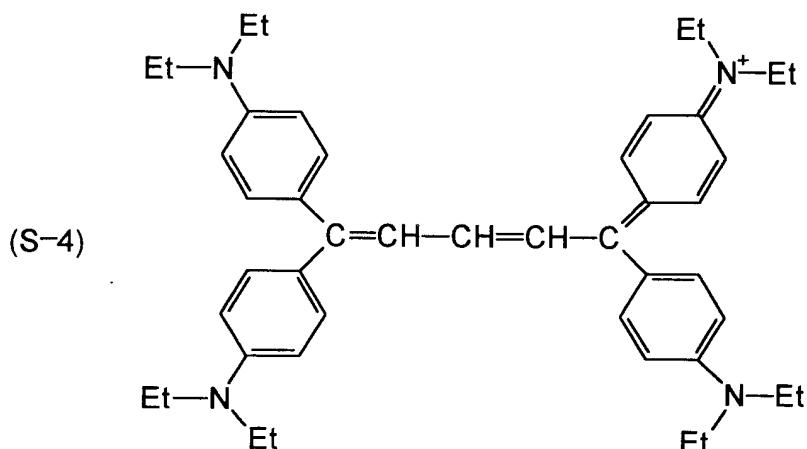
55

60

65

Beschichtungslösung:

wasserlösliches Polymer (A) (CP-6)	12,0 Gew.-Teile	5
Fotopolymerisationsinitiator (PI-2)	1,0 Gew.-Teile	
kationisches Monomer (in Tabelle 2 gezeigt)	3,0 Gew.-Teile	10
Sensibilisator (S-4)	0,5 Gew.-Teile	
Basischblau 7	0,1 Gew.-Teile	
Methanol	50,0 Gew.-Teile	15
1,4-Dioxan	40,0 Gew.-Teile	



[0155] Die resultierende Probe wurde wie unten beschrieben der Belichtung unterworfen. Das heisst, unter Verwendung einer Kontaktbelichtungsmaschine (Hishira Copy Printing Machine, Handelsmarke, hergestellt von Mitsubishi Paper Mills Co., Ltd.) mit einer Wolframlampe als Lichtquelle wurde die Belichtung unter Verwendung eines Filters, das Licht mit einer Wellenlänge von 780 nm oder kürzer abblockt, mit einer Lichtdosis, die durch das Filter transmittiert wird, von 3 mW/cm², und durch einen Kontrollkeil (erhältlich von Fuji Photo Film Co.) mit Keilstufen mit einer Dichtedifferenz von jeweils 0,15 auf dem Filter für 10 Sekunden durchgeführt. Nach der Belichtung wurde die Entwicklung unter Verwendung von Leitungswasser, dessen Temperatur auf 25°C eingestellt war, für 20 Sekunden durchgeführt. In dem Reliefmuster der Keilstufen, das nach der Entwicklung auf der Aluminiumplatte ausgebildet wurde, wurde die maximale Stufenzahl, die als Bild zurückblieb, als Empfindlichkeit erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

40

45

50

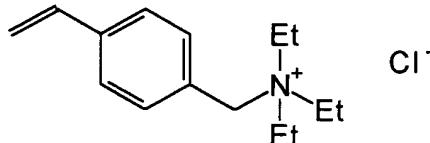
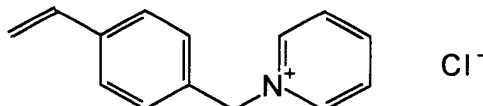
55

60

65

TABELLE 2

	Kationisches Monomer	Empfindlichkeit (Stufenzahl der Keilstufen)
Beispiel 15	CM-5	7
Beispiel 16	CM-6	7
Beispiel 17	C-13	6
Beispiel 18	T-3	5
Beispiel 19	T-4	4

15
(T-3)20
(T-4)

25 [0156] Aus den oben genannten Ergebnissen kann entnommen werden, dass mit den lichtempfindlichen Materialien, die ein erfindungsgemässes wasserlösliches Polymer (A), ein erfindungsgemässes kationisches Monomer, einen Fotopolymerisationsinitiator und einen Sensibilisator in Kombination enthalten, ein scharfes Reliefbild erhalten werden kann, das gegenüber Licht im nahinfraroten Bereich extrem empfindlich ist, ohne dass eine Wärmebehandlung nach der Belichtung durchgeführt wird.

35 BEISPIELE 20 BIS 24

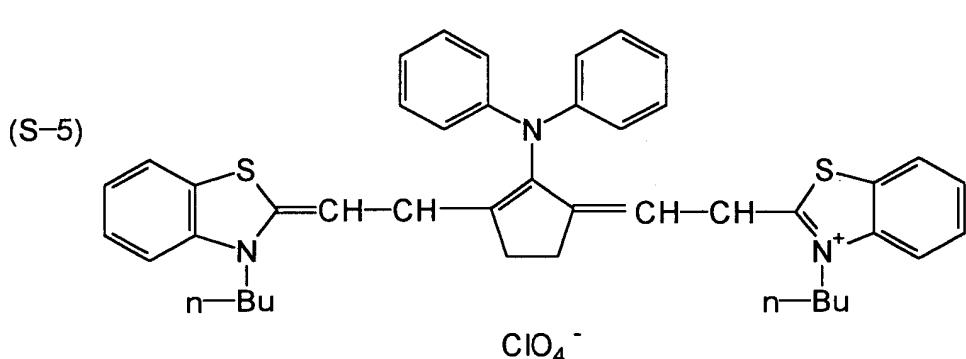
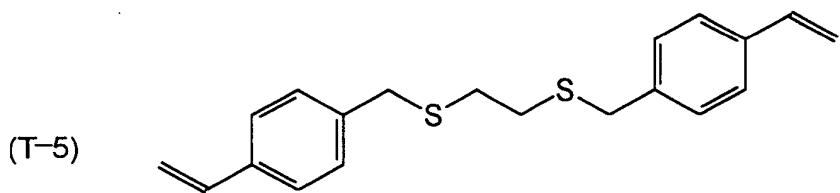
40 [0157] Es wurde eine Beschichtungslösung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt. Dann wurde die Beschichtungslösung auf eine Aluminiumplatte aufgeschichtet, die einer Sandschleifbehandlung und einer Anodisierungsbehandlung unterzogen wurde und eine Dicke von 0,24 mm aufwies, so dass die Trockendicke 2,0 µm betrug, und für 5 Minuten bei 75°C getrocknet, wodurch eine Probe erhalten wurde.

Beschichtungslösung:

45 wasserlösliches Polymer (B) (in Tabelle 3 gezeigt))	12,0 Gew.-Teile
Fotopolymerisationsinitiator (PI-1)	1,0 Gew.-Teile
Fotopolymerisationsinitiator (PI-2)	1,5 Gew.-Teile
50 polymerisierbares Monomer (T-5)	3,0 Gew.-Teile
Sensibilisator (S-5)	0,5 Gew.-Teile
Basischblau 7	0,1 Gew.-Teile
55 Methanol	60,0 Gew.-Teile
1,3-Dioxan	40,0 Gew.-Teile

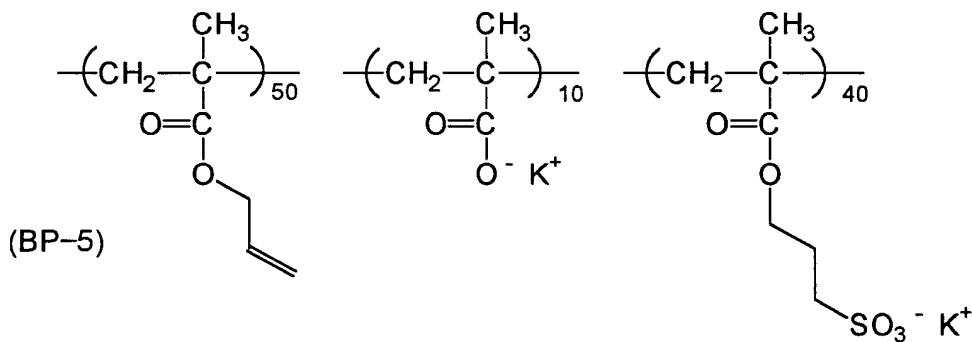
60

65



VERGLEICHSBEISPIEL 7

[0158] In der gleichen Weise wie in den Beispielen 20 bis 24 wurde eine Probe hergestellt, ausser dass das wasserlösliche Polymer (B) durch das Polymer (BP-5) mit der unten gezeigten chemischen Struktur ausgetauscht wurde.



[0159] Die resultierenden lichtempfindlichen Materialien wurden in der gleichen Weise wie in den Beispielen 15 bis 19 belichtet und dann, nach 1-minütigem Stehenlassen oder nach 3 Stunden, wurden diese Proben unter Verwendung von Leitungswasser, dessen Temperatur auf 25°C eingestellt wurde, für 20 Sekunden entwickelt. Nach der Entwicklung wurde anhand des Reliefmusters der Keilstufen, das auf der Aluminiumplatte nach der Entwicklung ausgebildet wurde, die maximale Stufenzahl, die als Bild zurückblieb, als Empfindlichkeit erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

45

50

55

60

65

TABELLE 3

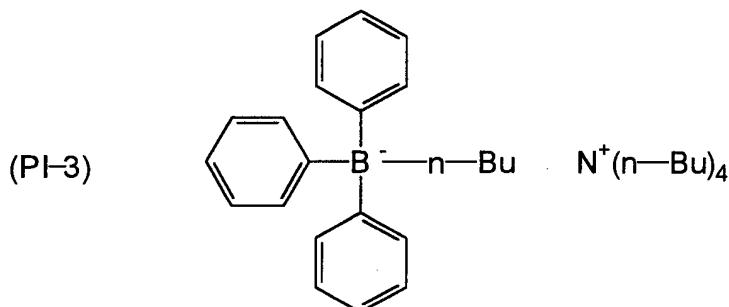
5	Polymer	Empfindlichkeit (Stufenzahl der Keilstufen)	
		Innerhalb von 1 Minute	Nach 3 Stunden
10	Beispiel 20	SP-4	6
10	Beispiel 21	SP-5	8
15	Beispiel 22	SP-10	8
15	Beispiel 23	SP-11	6
15	Beispiel 24	SP-14	9
20	Vergleichsbeispiel 7	BP-5	2 kein Bild ausgebildet

[0160] Anhand der oben genannten Ergebnisse kann gefunden werden, das mit den lichtempfindlichen Materialien, die ein erfundungsgemässes wasserlösliches Polymer (B), einen Fotopolymerisationsinitiator, ein polymerisierbares Monomer mit einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und einen Sensibilisator in Kombination enthalten, ein scharfes Reliefbild erhalten werden kann, das gegenüber Licht im Nahinfrarotbereich extrem empfindlich ist, ohne dass eine Wärmebehandlung nach der Belichtung durchgeführt wird. Ferner ist ersichtlich, dass die erfundungsgemässen Proben im wesentlichen keine Latentbildregression im Vergleich zu dem Vergleichsbeispiel 7 zeigen.

BEISPIEL 25

[0161] Es wurde eine Beschichtungslösung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt. Dann wurde die Beschichtungslösung auf eine Aluminiumplatte aufgeschichtet, die einer Sandschleifbehandlung und einer Anodisierungsbehandlung unterzogen wurde und eine Dicke von 0,24 mm aufwies, so dass die Trockendicke 2,0 µm betrug, und für 5 Minuten bei 75°C getrocknet, wodurch eine Probe erhalten wurde.

Beschichtungslösung:	
wasserlösliches Polymer (A) (CP-2)	12,0 Gew.-Teile
Fotopolymerisationsinitiator (PI-1)	1,0 Gew.-Teile
40 Fotopolymerisationsinitiator (PI-3)	1,0 Gew.-Teile
kationisches Monomer (CM-14)	3,0 Gew.-Teile
Sensibilisator (S-4)	0,5 Gew.-Teile
45 Basischblau 7	0,1 Gew.-Teile
Methanol	50,0 Gew.-Teile
50 1,4-Dioxan	40,0 Gew.-Teile



[0162] Die so erhaltene Lithografiedruckplatte wurde um die äussere Oberfläche einer zylinderförmigen Trommel gewunden, und es wurde unter verschiedentlicher Veränderung der Laserstrahl-Bestrahlungsenergie und der Trommeldrehgeschwindigkeit zwischen Trommeldrehgeschwindigkeiten von 300–2000 U/min unter Verwendung eines Halbleiterla-

DE 102 50 626 A 1

ser, der bei 830 nm emittiert und eine Ausgangsleistung von 1,2 W (variabel von 0–1,2 W) aufweist, ein Belichtungstest durchgeführt. Hierbei wurde der Strahldurchmesser des Laserstrahls auf 10 µm eingestellt. Nach Belichtung wurde die Entwicklung mit Leitungswasser, dessen Temperatur auf 25°C eingestellt war, für 30 Sekunden innerhalb 1 Minute oder nach 1 Stunde nach Belichtung durchgeführt. Die minimale Belichtungsenergie zur Ausbildung einer klaren 10 µm-Linie auf der Aluminiumplatte betrug 120 mJ/cm², wenn die Entwicklung innerhalb von 1 Minute nach der Belichtung durchgeführt wurde, und 150 mJ/cm², wenn die Entwicklung nach 1 Stunde nach Belichtung durchgeführt wurde.

5

[0163] Die Druckbeständigkeit der oben genannten Lithografiedruckplatte wurde unter Verwendung einer herkömmlichen Offset-Druckmaschine und von herkömmlicher Tinte und Benetzungswasser bestimmt, und als Ergebnis war die Druckbildqualität nach dem Druck von 150 000 Blatt nicht verändert.

10

BEISPIEL 26

[0164] Die lichtempfindliche Zusammensetzung, die die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 25 aufwies, wurde auf eine Aluminiumplatte, die einer Sandmahlbehandlung, einer Anodisierungsbehandlung und einer Silicatbehandlung mit einer wässrigen Natriumsilicatlösung unterzogen wurde und eine Dicke von 0,24 mm aufwies, so aufgeschichtet, dass die Trockendicke 2,5 µm betrug, und für 7 Minuten bei 75°C getrocknet, wodurch eine Lithografiedruckplatte hergestellt wurde. Die so erhaltene Lithografiedruckplatte wurde um die äussere Oberfläche einer zylindrischen Trommel gewunden und die Belichtung wurde unter Verwendung eines Halbleiterlasers, der bei 830 nm emittiert, mit einer Belichtungsenergie von 150 mJ/cm² durchgeführt. Nach der Belichtung wurde sie ohne Durchführung einer Entwicklungsbehandlung auf eine herkömmliche Offset-Druckmaschine montiert und der Druckvorgang wurde unter Verwendung einer herkömmlichen Tinte und Benetzungslösung durchgeführt. Der Nichtbildbereich, der durch den unbelichteten Bereich gebildet wird, wurde innerhalb von 10 Blättern nach Beginn des Druckvorgangs entfernt, und es wurden bedruckte Materialien guter Qualität, die keine Flecken im Nichtbildbereich aufwiesen, für 100 000 Blatt erhalten.

15

[0165] Anhand der obigen Ergebnisse der Beispiele 25 und 26 kann festgestellt werden, dass mit den lichtempfindlichen Materialien, die ein wasserlösliches Polymer (A), ein kationisches Monomer, einen Fotopolymerisationsinitiator und einen Sensibilisator in Kombination enthalten, ein scharfes Reliefbild erhalten werden kann, das gegenüber der Rasterbelichtung mit Nahinfrarot-Laserlicht extrem empfindlich ist, und nahezu keinerlei Latentbildregression auftritt, ohne dass eine Wärmebehandlung nach der Belichtung durchgeführt wird. Ferner kann die Lithografiedruckplatte ohne Durchführung einer Entwicklungsbehandlung auf einer Druckmaschine montiert und der Druckvorgang durchgeführt werden. Darüber hinaus können gute bedruckte Materialien ohne Flecken im Nichtbildbereich erhalten werden.

20

25

30

BEISPIEL 27

[0166] Es wurde eine Beschichtungslösung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt. Dann wurde die Beschichtungslösung auf eine 0,24 mm dicke Aluminiumplatte, die einer Sandmahlbehandlung, einer Anodisierungsbehandlung und einer Silicatbehandlung unter Verwendung einer wässrigen Natriumsilicatlösung unterworfen wurde, so aufgeschichtet, dass die Trockendicke 2,5 µm betrug, und für 5 Minuten bei 75°C getrocknet, wodurch eine Lithografiedruckplatte hergestellt wurde.

35

40

45

50

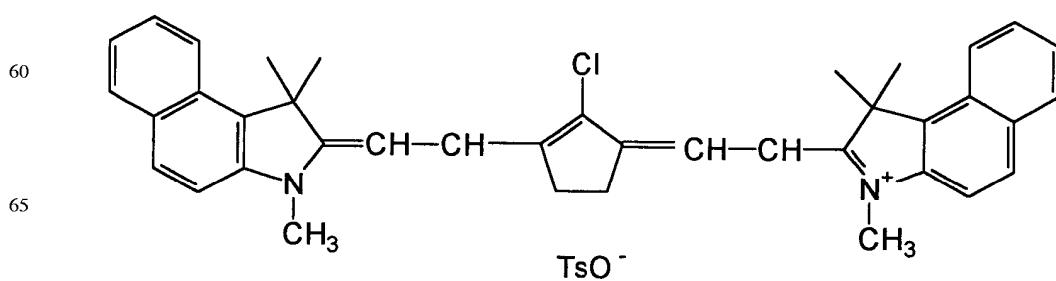
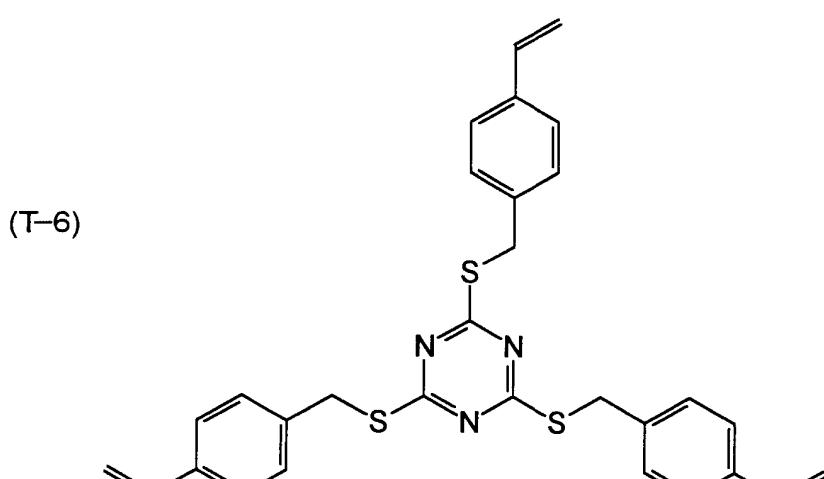
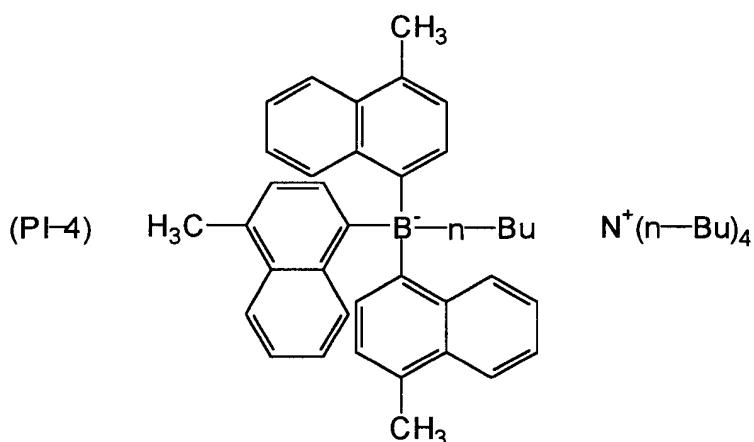
55

60

65

Beschichtungslösung:

5	wasserlösliches Polymer (B) (SP-2)	12,0 Gew.-Teile
10	Fotopolymerisationsinitiator (PI-1)	1,0 Gew.-Teile
15	Fotopolymerisationsinitiator (PI-4)	1,0 Gew.-Teile
20	polymerisierbares Monomer (T-6)	3,0 Gew.-Teile
25	Sensibilisator (S-6)	0,5 Gew.-Teile
30	Methanol	60,0 Gew.-Teile
35	1,4-Dioxan	40,0 Gew.-Teile



[0167] Die so erhaltene Lithografiedruckplatte wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 25 der Belichtung unterworfen und die Entwicklung wurde mit Leitungswasser, dessen Temperatur auf 25°C eingestellt war, innerhalb von 1 Minute oder nach 3 Stunden nach der Belichtung für 20 Sekunden durchgeführt. Die minimale Belichtungsenergie zur Ausbildung einer klaren 10 µm-Linie auf der Aluminiumplatte betrug 100 mJ/cm², wenn die Entwicklung innerhalb von 1 Minute nach der Belichtung durchgeführt wurde, und 110 mJ/cm², wenn die Belichtung nach 3 Stunden nach der Belichtung durchgeführt wurde.

5

[0168] Die Druckbeständigkeit der oben genannten Lithografiedruckplatte wurde unter Verwendung einer herkömmlichen Offset-Druckmaschine und herkömmlicher Tinte und herkömmlichen Benetzungswassers bestimmt, und als Ergebnis war die Druckqualität nach dem Drucken von 150 000 Blatt nicht verändert.

10

BEISPIEL 28

[0169] Es wurde die gleiche Lithografiedruckplatte wie in Beispiel 27 hergestellt. Die so erhaltene Lithografiedruckplatte wurde auf die äussere Oberfläche einer zylindrischen Trommel gewunden und die Belichtung wurde unter Verwendung eines Halbleiterlasers, der bei 830 nm emittiert, mit einer Belichtungsenergie von 120 mJ/cm² durchgeführt. Nach der Belichtung wurde sie ohne Durchführung einer Entwicklungsbehandlung auf einer herkömmlichen Offset-Druckmaschine montiert, und der Druckvorgang wurde unter Verwendung herkömmlicher Tinte und Benetzungslösung durchgeführt. Der Nichtbildbereich, der dem unbelichteten Bereich entspricht, wurde innerhalb von 10 Blatt nach Beginn des Druckvorgangs entfernt, und es wurden gedruckte Materialien guter Qualität ohne Flecken im Nichtbildbereich für 15 100 000 Blatt erhalten.

20

[0170] Aus den oben genannten Ergebnissen der Beispiele 27 und 28 ist ersichtlich, dass mit den lichtempfindlichen Materialien, die ein wasserlösliches Polymer (B), einen Fotopolymerisationsinitiator, ein polymerisierbares Monomer mit einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe im Molekül und einen Sensibilisator in Kombination enthalten, ein scharfes Reliefbild erhalten werden kann, das gegenüber der Rasterbelichtung mit nahinfrarotem Laserlicht extrem empfindlich ist und im wesentlichen keine Latentbildregression aufweist, ohne dass eine Wärmebehandlung nach der Belichtung durchgeführt wird. Ferner kann die Lithografiedruckplatte ohne Durchführung einer Entwicklungsbehandlung auf einer Druckmaschine montiert und der Druckvorgang durchgeführt werden. Darüber hinaus können gute bedruckte Materialien ohne Flecken im Nichtbildbereich erhalten werden.

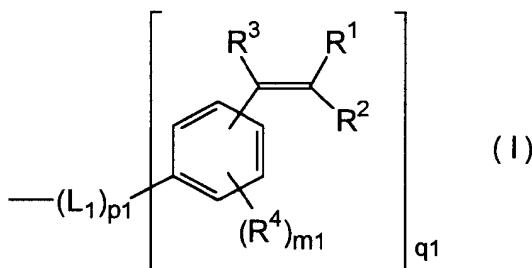
25

Patentansprüche

30

1. Lichtempfindliche Zusammensetzung, die (A) mindestens ein wasserlösliches Polymer, ausgewählt aus einem kationischen wasserlöslichen Polymer mit einer durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe in der Seitenkette des Polymers und einem wasserlöslichen Polymer mit einer durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe und einer Sulfonatgruppe in der Seitenkette des Polymers, und (B) mindestens eines aus einem Fotopolymerisationsinitiators und einen Foto-Säuregenerator umfasst.
2. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das kationische wasserlösliche Polymer mit einer durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe in der Seitenkette des Polymers ein kationisches wasserlösliches Polymer ist, das eine Gruppe der folgenden Formel (I) in der Seitenkette aufweist:

35



40

worin R¹, R² und R³ identisch oder voneinander verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Carboxylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, eine Amidgruppe, eine Aminogruppe, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Alkoxy carbonylgruppe, eine Aryloxy carbonylgruppe, eine Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe repräsentieren; R⁴ ist eine substituierbare Gruppe; L₁ ist eine polyvalente Verbindungsgruppe; m1 ist eine ganze Zahl von 0–4; p1 ist eine ganze Zahl von 0 oder 1; und q1 ist eine ganze Zahl von 1–4.

45

3. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das kationische wasserlösliche Polymer mit einer durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe in der Seitenkette des Polymers ein kationisches wasserlösliches Polymer ist, worin die durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe über eine kationische Gruppe an die Hauptkette gebunden ist.

50

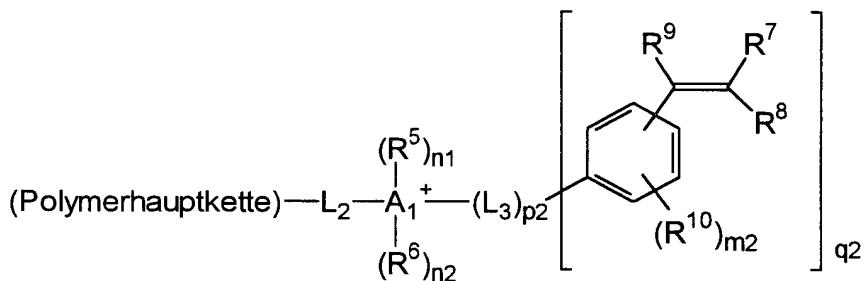
4. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das kationische wasserlösliche Polymer, das eine durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe in der Seitenkette des Polymers aufweist, ein kationisches wasserlösliches Polymer ist, das eine Gruppe der folgenden Formel in der Seitenkette aufweist:

55

60

65

5



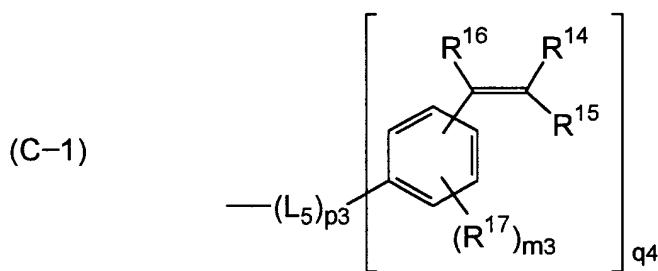
10

worin A_1^+ eine organische Oniumgruppe repräsentiert, ausgewählt aus einer Ammoniumgruppe, einer Sulfoniumgruppe, einer Phosphoniumgruppe, einer Iodoniumgruppe und einer Oxoniumgruppe; n_1 und n_2 repräsentieren jeweils eine ganze Zahl von 0 oder 1, mit der Massgabe, dass $n_1 = n_2 = 0$ ist, wenn A_1^+ eine Iodoniumgruppe ist, $n_1 = 1$ und $n_2 = 0$ ist, wenn A_1^+ eine Sulfoniumgruppe oder eine Oxoniumgruppe ist, und $n_1 = n_2 = 1$ ist, wenn A_1^+ eine Ammoniumgruppe oder eine Phosphoniumgruppe ist; R^5 und R^6 können identisch oder voneinander verschieden sein und repräsentieren jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine Gruppe der Formel (I), wie in Anspruch 2 definiert; R^7 , R^8 und R^9 können identisch oder voneinander verschieden sein und haben jeweils die gleichen Bedeutungen wie R^1 , R^2 und R^3 wie in Anspruch 2 definiert; R^{10} repräsentiert eine substituierbare Gruppe; L_2 und L_3 repräsentieren jeweils eine polyvalente Verbindungsgruppe; m_2 ist eine ganze Zahl von 0-4; p_2 ist eine ganze Zahl von 0 oder 1; und q_2 ist eine ganze Zahl von 1-4; und ein N-Atom, ein S-Atom oder ein P-Atom, das die durch A_1^+ repräsentierte organische Oniumgruppe bildet, kann mit mindestens einer Gruppe, ausgewählt aus R^5 , R^6 , L_2 und L_3 , eine Ringstruktur bilden.

25

5. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das wasserlösliche Polymer mit einer durch eine Vinylgruppe substituierten Phenylgruppe und einer Sulfonatgruppe in der Seitenkette des Polymers ein wasserlösliches Polymer ist, das Gruppen der nachfolgenden Formeln (C-1) und (C-2) in der Seitenkette aufweist:

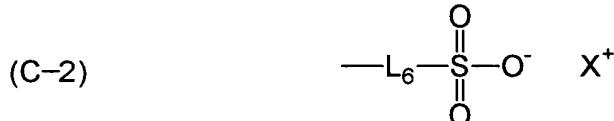
30



35

worin R^{14} , R^{15} und R^{16} identisch oder voneinander verschieden sind und jeweils die gleichen Bedeutungen wie R^1 , R^2 und R^3 aufweisen, wie in Anspruch 2 definiert; R^{17} hat die gleiche Bedeutung wie R^4 in Anspruch 2; L_5 repräsentiert eine polyvalente Verbindungsgruppe; m_3 ist eine ganze Zahl von 0-4; p_3 ist eine ganze Zahl von 0 oder 1; und q_4 ist eine ganze Zahl von 1-4;

45



50

worin L_6 eine polyvalente Verbindungsgruppe ist; X^+ ist ein Kation, das die notwendige Ladung zur Neutralisierung eines Sulfoanions liefert; und L_6 kann üblicherweise einen Teil oder das gesamte L_5 der obigen Formel beinhalten.

6. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Zusammensetzung ferner ein polymerisierbares Monomer oder ein polymerisierbares Oligomer, das jeweils eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe im Molekül aufweist, umfasst.

55

7. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Zusammensetzung ferner eine Sensibilisator umfasst, der eine Absorption im sichtbaren bis infraroten Wellenlängenbereich aufweist und den Fotopolymerisationsinitiator oder Foto-Säuregenerator sensibilisiert.

60

8. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Zusammensetzung ferner einen Sensibilisierungsfarbstoff umfasst, der eine Absorption im nahinfraroten Wellenlängenbereich von 750-1100 nm aufweist und den Fotopolymerisationsinitiator oder Foto-Säuregenerator sensibilisiert.

65

9. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Zusammensetzung ferner einen Sensibilisierungsfarbstoff umfasst, der eine Absorption im blauen Wellenlängenbereich von 400-430 nm aufweist und den Fotopolymerisationsinitiator oder Foto-Säuregenerator sensibilisiert.

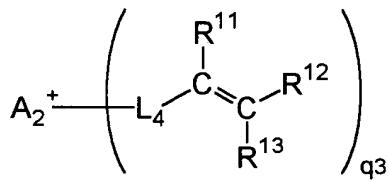
10. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin der Fotopolymerisationsinitiator mindestens eines aus einer Trihaloalkyl-substituierten Verbindung und einem organischen Borat ist.

11. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, worin der Fotopolymerisationsinitiator eine Kombination aus einer Trihaloalkyl-substituierten Verbindung und einem organischen Borat ist.

DE 102 50 626 A 1

12. Lichtempfindliche Zusammensetzung, die mindestens ein kationisches Monomer mit zwei oder mehr polymerisierbaren ungesättigten Gruppen im Molekül, mindestens ein Polymer und mindestens eines aus einem Fotopolymerisationsinitiator und einem Foto-Säuregenerator umfasst.

13. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss Anspruch 12, worin das kationische Monomer mit zwei oder mehr polymerisierbaren ungesättigten Gruppen im Molekül ein kationisches Monomer ist, das mindestens eine Struktureinheit der folgenden Formel aufweist:



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

worin A_2^+ eine organische Oniumgruppe ist, ausgewählt aus einer Ammoniumgruppe, einer Sulfoniumgruppe, einer Phosphoniumgruppe, einer Iodoniumgruppe und einer Oxoniumgruppe; R^{11} , R^{12} und R^{13} können identisch oder voneinander verschieden sein und haben jeweils die gleichen Bedeutungen wie R^1 , R^2 und R^3 wie in Anspruch 2 definiert; L_4 ist eine polyvalente Verbindungsgruppe; und q_3 ist eine ganze Zahl von 1–4, mit der Massgabe, dass q_3 eine ganze Zahl von 2–4 ist, wenn das kationische Monomer eine Struktureinheit der obigen Formel im Molekül enthält, und wenn das kationische Monomer zwei oder mehr Struktureinheiten der obigen Formel im Molekül enthält, sind die durch A_2^+ repräsentierten organischen Oniumgruppen über eine optionale polyvalente Verbindungsgruppe verbunden.

14. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss Anspruch 12 oder 13, worin das Polymer ein wasserlösliches Polymer ist.

15. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss Anspruch 14, worin das Polymer ein kationisches wasserlösliches Polymer ist, das eine durch eine Vinylgruppe substituierte Phenylgruppe in der Seitenkette des Polymers aufweist.

16. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss mindestens einem der Ansprüche 12 bis 15, worin die Zusammensetzung ferner einen Sensibilisator umfasst, der eine Absorption im sichtbaren bis infraroten Wellenlängenbereich aufweist und den Fotopolymerisationsinitiator oder Foto-Säuregenerator sensibilisiert.

17. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss mindestens einem der Ansprüche 12 bis 16, worin die Zusammensetzung ferner einen Sensibilisierungsfarbstoff umfasst, der eine Absorption im nahinfraroten Wellenlängenbereich von 750–1100 nm aufweist und den Fotopolymerisationsinitiator oder Foto-Säuregenerator sensibilisiert.

18. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss mindestens einem der Ansprüche 12 bis 17, worin die Zusammensetzung ferner einen Sensibilisierungsfarbstoff umfasst, der eine Absorption im blauen Wellenlängenbereich von 400–430 nm aufweist und den Fotopolymerisationsinitiator oder Foto-Säuregenerator sensibilisiert.

19. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss mindestens einem der Ansprüche 12 bis 18, worin der Fotopolymerisationsinitiator mindestens eines aus einer Trihaloalkyl-substituierten Verbindung und einem organischen Borat ist.

20. Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäss Anspruch 19, worin der Fotopolymerisationsinitiator eine Kombination aus einer Trihaloalkyl-substituierten Verbindung und einem organischen Borat ist.

21. Verwendung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung gemäss mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung einer Lithografiedruckplatte, eines Resist zur Ausbildung eines gedruckten Schaltkreises, eines Farbilters oder eines Leuchtstoffmusters.

- Leerseite -